Die Benetzungswärme im Zusammenhang mit der Dotierung des ϑ-Aluminiumoxids und dem Ionen-Austausch an Na-Zeolithen vom Typ 13X

von

LOTHAR LASSAK
aus München

1964

Die Benetzungswärme im Zusammenhang mit der Dotierung des γ-Aluminiumoxids und dem Ionen-Austausch an Na-Zeolithen vom Typ 13X

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

vorgelegt

von

Lothar Lassak

aus

München

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. SCHWAB
2. Berichterstatter: Prof. Dr. ZIMMERMANN
Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1964

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1963 bis Juni 1964 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. G.-M. S c h w a b ,

Vorstand des Physikalisch-Chemischen Instituts, bin ich für die Überlassung des Themas und seinen stets freundlichen Rat zu großem Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548301_0064

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung 1

1. Bedeutung der heterogenen Katalyse 1
2. Halbleiter und ihre Dotierung 2
3. Aluminiumsilikate als Crack-Katalysatoren und Ionenaustauscher 5
4. Wärmeeffekt bei Benetzung 8
5. Benetzungskalorimeter 9
6. Physisorption und Chemisorption 10
7. Adsorption polarer Flüssigkeiten an polaren Oberflächen 10

II. Aufgabenstellung 13

III. Experimentelles 14

1. Katalysatoren 14
   a) Dotierte γ-Aluminiumoxide 14
   b) Synthetische Zeolithe - Ionenaustausch . . 15
2. Benetzungsflüssigkeiten 17
3. Meßmethodik 18
   a) Meßapparatur 18
   b) Meßvorgang 21

IV. Meßergebnisse 23

1. Flächenbedarf der benetzenden Molekeln . . . 23
2. Benetzungswärme und Dehydratisierung des γ-Aluminiumoxids 25
3. Benetzungswärme der Katalysatoren γ-Al_2O_3, 13X und $13X_S$ 25
4. Die Oberflächenpolarität von γ-Al_2O_3, 13X und $13X_S$ 26

5. Die Oberflächenpolarität der dotierten γ-Aluminiumoxide 27
6. Benetzungswärmen der ionen-ausgetauschten Zeolithe 28
7. Benetzungswärme mit tert. Butylalkohol und Methylalkohol 29
8. Fehlerbetrachtung 29

V. Diskussion der Ergebnisse 38

1. Benetzungswärmen und monomolekulare Bedeckung 38
2. Ergebnisse der dotierten γ-Aluminiumoxide . . 40
3. Ergebnisse der ionen-ausgetauschten Zeolithe 42

VI. Zusammenfassung 45

VII. Literaturverzeichnis 47

I. Einleitung

1. Bedeutung der heterogenen Katalyse

Infolge der großen Bedeutung, die der heterogenen Katalyse in unserem technischen Zeitalter bei der Herstellung wichtiger Rohstoffe, wie Benzin, Kunststoffe und unzähliger Chemikalien zukommt, ist es ein ganz natürlicher Wunsch, gültige Voraussagen über Wirksamkeit und Natur eines Katalysators machen zu können. So zeichnet sich in letzter Zeit immer mehr ein deutlicher Weg zur wissenschaftlichen Untermauerung der Katalyse ab, um endlich nicht mehr auf eine intuitive Katalysatorenwahl angewiesen zu sein, wie dies z.B. noch für die sehr wichtige Ammoniaksynthese der Fall war (Lit. 1).

Ganz allgemein gilt für einen Katalysator, daß er die Aktivierungsenergie gegenüber der nicht katalysierten Reaktion erniedrigt. Als Sitz dieser katalytischen Aktivität nahm Taylor (Lit. 2) aktive Zentren auf der Katalysatoroberfläche an. Balandin (Lit. 3) versuchte durch geometrische Faktoren der Katalysatorstruktur die spezifische Wirksamkeit zu erklären. Schwab (Lit. 4) und in Übereinstimmung mit ihm Couper und Eley (Lit. 5) konnten einen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie bestimmter Reaktionen und der elektronischen Struktur der jeweils verwendeten Katalysatoren feststellen. Man gelangte so zu der Auffassung, die katalytischen Reaktionen ebenfalls einteilen zu können in Donatorreaktionen, bei denen die reagierenden Molekeln Elektronen an den Katalysator abgeben, und Akzeptorreaktionen, bei denen der Kontakt seinerseits Elektronen abgibt. Diese Abhängigkeit der Wirksamkeit eines Katalysators von seiner elektronischen Besetzung konnte auch an oxidischen Halbleitern gezeigt werden.

So wiesen Schwab und Block (Lit. 6) für die Kohlenoxid-Oxidation an Nickeloxid, das mit Lithiumoxid dotiert war, eine Donatorreaktion, für dieselbe Reaktion an einem n-leitenden Zinkoxid eine Akzeptorreaktion nach.

Mit der Einführung der katalytischen Erdölaufbereitung im Jahre 1936 durch Houdry (Lit. 7) wurde ein sehr wichtiges Teilgebiet der heterogenen Katalyse erschlossen, das sich mit der Herstellung von Crack-Katalysatoren und der Erforschung der Crack-Prozesse befaßt. Es lag in der Natur der Sache, daß die nötigen Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiete anfangs hauptsächlich von der Industrie geleistet wurden (Lit. 8, 9).

Da man es in beiden Fällen ganz allgemein mit einer Kontakt-Katalyse zu tun hat, sind die Adsorptionsverhältnisse an den Oberflächen der oxidischen Halbleiterkatalysatoren wie auch der Crack-Katalysatoren von großer Bedeutung.

2. Halbleiter und ihre Dotierung

Lage und Besetzung der Energiebänder eines Festkörpers bestimmen seine elektrische Leitfähigkeit. Solche Energiebänder entstehen aus den scharfen Niveaus der Atome und Moleküle, die einen Festkörper aufbauen. Eine elektrische Leitung ist nur in zwei derartigen Energiebändern möglich, dem Valenzband, das die Valenzelektronen enthält und dem darüberliegenden Leitfähigkeitsband mit seinen sogenannten quasi-freien Elektronen. Diese können durch ein äußeres elektrisches Feld beschleunigt werden und besorgen so den Energietransport in den Leitern. Zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband befindet sich eine mehr oder weniger breite Zone E_0, in deren Mitte die Fermigrenze E_F liegt. Ist nun das Valenzband voll besetzt und das Leitfähigkeitsband leer, so ist der Körper ein Isolator (Abb. 1). Ist aber

die verbotene Zone E_o nicht zu breit und die Temperatur so hoch, daß Elektronen infolge thermischer Anregung aus dem Valenzband in das energetisch höher gelegene Leitfähigkeitsband wechseln können, so haben wir einen Eigenhalbleiter vor uns. Die Fermigrenze liegt in so einem Falle zwischen dem unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes und dem oberen Rand des Valenzbandes und ist temperaturunabhängig. Am absoluten Nullpunkt ist jeder Halbleiter ein Isolator, da kein Elektron die zusätzliche kinetische Energie E_o besitzt, diese verbotene Zone zu überspringen.

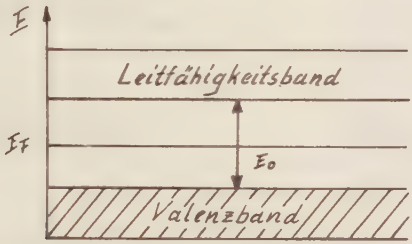


Abb. 1 Isolator

Durch Einbau von Fremdatomen kann die elektrische Leitfähigkeit solcher Eigenhalbleiter nach zwei Seiten hin beeinflußt werden. Das eine Mal baut man Fremdatome, die eine höhere Wertigkeit als die Kristallatome besitzen, isomorph in den Kristall ein. Im Energiebandschema erscheint nun dieses Fremdatom als ein Donatorterm nahe unterhalb des Leitfähigkeitsbandes (Abb. 2), d.h. seine überzähligen Valenzelektronen, die für die koordinativen Bindungen nicht benötigt werden, wechseln aus dem Donatorterm in das Leitfähigkeitsband als sogenannte quasi-freie Elektronen. Diesen Fall von elektrischer Leitfähigkeit nennt man Überschuß- oder n-Leitung.

Das andere Mal baut man Fremdatome mit kleinerer Wertigkeit ein. Diese besitzen zu wenig Valenzelektronen, um die

Bindungen zu den Nachbaratomen absättigen zu können. So entsteht dicht über dem Rand des Valenzbandes ein Akzeptorterm, der Elektronen aus dem Valenzband einfangen kann (Abb. 3). Indem nun im Valenzband Elektronen auf benachbarte leere Plätze überspringen, entsteht hier eine elektrische Leitung, die, anders ausgedrückt, durch Verschiebung von Elektronenleerstellen (Defektelektronen) zustande kommt. In diesem Falle spricht man dann von einer Unterschuß-, Defekt- oder p-Leitung.

Abb. 2 n-Leitung

Abb. 3 p-Leitung

Bei solchen dotierten Halbleitern ist das Fermi-Niveau nicht mehr temperaturunabhängig. Die Erhöhung der Elektronenkonzentration bei der n-Leitung bewirkt ein Ansteigen des Fermi-Niveaus. Es liegt dann zwischen dem unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes und dem Donatorterm. Mit steigender Temperatur werden aber diese Donatoren in zunehmendem Maße ionisiert, was eine Abnahme der Elektronenkonzentration zur Folge hat. Diese bewirkt wiederum ein Absinken des Fermi-Niveaus, bis es bei volliger Donatorerschöpfung die Lage des ungestörten Eigenhalbleiters erreicht.

Im Falle der p-Leitung führte die Abnahme der Elektronenkonzentration zu einem Absinken des Fermi-Niveaus. Mit steigender Temperatur aber werden die Akzeptoren ionisiert, damit nimmt die Elektronenkonzentration wieder zu und ein Ansteigen des Fermi-Niveaus ist die Folge davon. Bei völliger Akzeptorerschopfung nimmt das Fermi-Niveau dann wieder

die gleiche Lage wie im Eigenhalbleiter ein.

Durch eine solche Dotierung von Eigenhalbleitern ist es möglich, Substitutionsstellen nach Wunsch im Gitteraufbau des Katalysators zu schaffen und ihren Einfluß auf die Kontakt-Katalyse zu erforschen.

3. Aluminiumsilikate als Crack-Katalysatoren und Ionenaustauscher

An die Crack-Katalysatoren werden hohe Anforderungen gestellt. So sollen sie leicht reaktivierbar, ohne irreversible Veränderungen, von großer innerer Oberfläche, sehr porös und thermisch möglichst stabil sein. Da aber bei den natürlichen Tonen wie dem Montmorillonit, Bentonit oder Kaolin diese geforderten Eigenschaften nicht befriedigend waren, ging man dazu über, synthetische Katalysatoren ähnlicher Zusammensetzung herzustellen. Hierbei erwiesen sich, im Gegensatz zu den von der Industrie nicht verwendeten Typen MgO/SiO_2, $Al_2O_3/ZrO_2/SiO_2$ und B_2O_3/SiO_2, die Aluminiumsilikate am brauchbarsten, da sie in ihrer qualitativen Zusammensetzung ganz den natürlichen Tonen gleichen.

Man stellt solche Aluminiumsilikate her durch Hydrolyse von Aluminiumsalzen in Gegenwart frischgefällten Kieselgels und anschließendes Ausglühen oder etwa durch Glühen von trockenem Siliciumdioxid mit zersetzlichen Aluminiumsalzen. Diese Aluminiumsilikate enthalten für gewöhnlich bis zu 20% Aluminiumoxid, was ihre hohe thermische Stabilität bewirkt. Zur Vergrößerung ihrer inneren Oberfläche und Porosität werden sie noch zusätzlich besonderen Behandlungsmethoden ausgesetzt (Lit. 10).

Die aktivitätssteigernde Wirkung, die eine Säurebehandlung

bereits auf die natürlichen Tone als Katalysatoren ausübt, führte dazu, den Aluminiumsilikaten und den ihnen verwandten Katalysatoren eine Acidität zuzusprechen. Man suchte deshalb auf mannigfache Art, die Acidität solcher Crack-Kontakte zu bestimmen. Zunächst titrierte man sie wie gewöhnliche Säuren. Die Aciditätsbestimmungen im Wasser (Lit. 11, 12) gab man schließlich auf, da die untersuchten Proben während der Aciditätsbestimmungen Veränderungen erlitten. Man ging dann dazu über, in wasserfreiem Medium (Lit. 13) zu titrieren oder basische Stoffe aus der Gasphase an der Katalysatoroberfläche zu adsorbieren (Lit. 14 Es ist so zwar gelungen, einen Einfluß der Acidität solcher Katalysatoren auf die katalytische Aktivität festzustellen, jedoch zeigen alle diese Aciditätsmessungen, wendet man sie auf ein und denselben Katalysator an, die unterschiedlichsten Werte. Diese Tatsache läßt somit den Parameter "Katalysatoracidität" als eine ziemlich komplexe Größe erscheinen. Diese nachweisbare Acidität aktiver Crack-Katalysatoren führte dazu, sie für die Aluminiumsilikate aus der Struktur zu erklären. Nach einer Modellvorstellung von Thomas (Lit. 15) ersetzt das Al^{3+}, wenn es isomorph an einer Tetraederstelle im Siliciumdioxid eingebaut wird, ein Si^{4+}-Ion. Seine Bindung an vier Sauerstoffionen führt so zu einer negativen Überschußladung, d.h. es entsteht eine Lücke in der Elektronenstruktur gegenüber dem reinen Siliciumdioxidgitter. Diese Elektronendefektstelle kann aber durch ein H-Atom oxidiert werden. Es bildet sich dann ein negativer Komplex und ein Proton. Wir haben also eine Brönsted-Säure vor uns (Abb. 4).

Millikan, Mills und Oblad (Lit. 16) bezweifeln dagegen die Anwesenheit solcher Protonen und neigen vielmehr zu der Auffassung, daß bei der Dehydratisierung von Aluminiumsilikaten eine Struktur von unvollständig gebundenen Aluminiumatomen an der Oberfläche entsteht. Wegen der Lücke in

seinem Valenzband stellt dann hier das Aluminiumatom eine Lewis-Säure dar (Abb. 5).

```
  |         |         |                 |         |         |
- Si - O - Si - O - Si -           - Si - O - Si - O - Si -
  |         |         |                 |         |      H+ |
  O         O         O                 O    ┌────┬────┐ O
  |         |         |                 |    │    │    │ |
- Si - O - Al - O - Si - + H →     - Si - │O - Al - O│ - Si -
  |         |         |                 |    │    │    │ |
  O         O         O                 O    └────┴────┘ O
  |         |         |                 |         |         |
- Si - O - Si - O - Si -           - Si - O - Si - O - Si -
  |         |         |                 |         |         |
```

Abb. 4 Struktursäure nach Thomas

```
      |                   |
    - Si - O - Al - O - Si -
      |         |         |
      O         O         O
```

Abb. 5 Struktursäure nach Millikan, Mills und Oblad

Welche der beiden Säuretypen wirklich vorhanden ist und die katalytische Aktivität bedingt, ist bis jetzt noch nicht eindeutig geklärt.

Man nimmt an, daß solche Struktursäuren nach Thomas für die Wirkung eines Zeoliths verantwortlich sind, denn das Proton kann gegen andere positive Ionen ausgetauscht werden. Als eine wesentliche Bedingung für einen solchen Ionenaustausch bei den Aluminiumsilikaten setzt van der Meulen (Lit. 17) das Vorhandensein von (AlO_4)-tetraedischen Gruppen in Analogie zu dem (SiO_4)-tetraedischen Gitteraufbau voraus. Wyart (Lit. 18) hat nachgewiesen, daß diese Zeolithe von Kanälen durchzogen sind und daß z.B. beim Natrium-Zeolith

die Natrium-Ionen und die Wassermoleküle sich in diesen Kanälen anlagern. Dieses sogenannte Kristallwasser kann nun ohne irgend einen Schaden für die Aluminium-Silikat-Struktur durch genügend hohe Temperaturen ausgetrieben werden und der Ionenaustausch ohne Behinderung vor sich gehen. Aber nicht nur einwertige Ionen können untereinander ausgetauscht werden, sondern auch einwertige gegen zweiwertige, wie z.B. Bannister (Lit. 19) für den Fall $2\ Na^{+} \rightleftharpoons Ca^{++}$ nachgewiesen hat. Ein solcher Ionenaustausch ist natürlich nur dann möglich, wenn der Porendurchmesser groß genug ist.

4. Wärmeeffekt bei Benetzung

Im Jahre 1802 soll schon Leslie beobachtet haben, daß Wärme infolge Benetzung frei wird. Bekannt aber wurde dieses Phänomen erst durch einen Bericht von Pouillet im Jahre 1822 und einfach nach ihm als "Pouillet-Effekt" benannt. Zahlreiche Veröffentlichungen befaßten sich in den darauffolgenden Jahrzehnten mit diesem Problem (Lit. 20). Kalorimeter wurden zu diesem Zweck entwickelt und besondere Aufmerksamkeit dem Adsorbermaterial geschenkt. Bis zum Erscheinen der B.E.T.-Methode (1940) aber, die eine genauere Bestimmung der spezifischen inneren Oberfläche der Adsorber zuließ, konnte dieser Wärmeeffekt nicht auf eine einheitliche Grundlage ausgerichtet werden. Von diesem Zeitpunkt an hatte man nun die Möglichkeit, die verschiedenen Ergebnisse auf eine charakteristische Grundgröße zu beziehen und auch untereinander zu vergleichen. Boyd und Harkins (Lit. 21) haben so als erste ihre Ergebnisse auf der Grundlage dieser Methode veröffentlicht. Später waren es hauptsächlich Harkins, Bartell und Il in, die sich mit der Weiterentwicklung dieses Wärmeproblems beschäftigten. Entscheidenden Aufschwung aber hat dieses Forschungsgebiet seit dem Jahre 1950 aufgrund neuer Entwicklungen in der Oberflächen-

chemie erfahren, bei denen Benetzungswärmemessungen mit zur Klärung beitragen konnten.

Seitdem sind die Anwendungsmöglichkeiten, bei denen Benetzungswärmestudien Verwendung finden, ständig im Wachsen. So tragen solche Untersuchungen auch dazu bei, eine genauere Kenntnis über die Wechselwirkungen zwischen festen Oberflächen und den an ihnen adsorbierten Molekülen zu erhalten, besonders dann, wenn andere technische Verfahren nicht angewendet werden können.

5. Benetzungskalorimeter

Für reproduzierbare Messungen der Benetzungswärme benötigt man mit einfachen Kalorimetern eine Oberfläche von mindestens 5 m^2/g, während bei Mikrokalorimetern eine Oberfläche von weniger als 1 m^2/g ausreicht. Einzelheiten über Konstruktion und Arbeitsweise solcher Kalorimeter werden in den Veröffentlichungen von Boyd und Harkins (Lit. 21), Zettlemoyer (Lit. 22), Berghausen (Lit. 23) und Wahlen (Lit. 24) beschrieben. Die Unterschiede dieser verschiedenen Kalorimetertypen bestehen hauptsächlich in ihrer Temperaturmessung, da die jeweils auftretenden Temperaturänderungen für die Bestimmung der Wärmewerte ausschlaggebend sind. So verwendeten Boyd und Harkins bei ihren eigens für die Benetzungskalorimetrie entwickelten Geräten zur Temperaturbestimmung Thermoelemente, entweder einzeln oder in Reihe geschaltet. Hutchinson und Manchester (Lit. 25) nahmen dagegen einfache Platinwiderstandsthermometer. Bald auch fanden zu diesem Zweck Thermistoren in der Benetzungskalorimetrie Eingang (Lit. 26, 27). Ihrer Verwendung sind aber Grenzen gesetzt, da sie infolge der von ihnen bei den einzelnen Messungen verbrauchten elektrischen Energie eine Temperatur anzeigen, die höher ist als die der Mischung im Kalorimeter.

Mit derartigen Kalorimetern lassen sich die Wärmewerte mit einer Genauigkeit bis zu 0,01 cal bestimmen. Diese Meßgenauigkeit wird zu einem großen Teil natürlich auch mitbestimmt sowohl von der Oberflächengröße, der Oberflächenenergie und Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbermaterials als auch von der Reinheit und Polarität der benetzenden Flüssigkeit.

6. Physisorption und Chemisorption

Bei Adsorption an Festkörperoberflächen unterscheidet man gewöhnlich zwei Arten, die physikalische (Lit. 28) und die chemische Adsorption (Lit. 29). Bei tiefen Temperaturen wird die sogenannte Physisorption beobachtet, mit der meist eine Adsorptionswärme von 10 kcal/Mol oder weniger verbunden ist. Für diese Adsorption sind die van der Waals'schen Kräfte (Dipol- und Multipolkräfte, Dispersionskräfte) verantwortlich. Bei höheren Temperaturen dagegen überwiegt die chemische Adsorption, die durch die Entstehung von Elektronenbindungen bedingt ist. Dementsprechend kann bei dieser Adsorption die Adsorptionswärme bis zu 100 kcal/Mol betragen. In vielen Fällen besitzt die Chemisorption auch eine Aktivierungsenergie, und man bezeichnet sie in einem solchen Falle oft als "aktivierte Adsorption" (Lit. 30). Im allgemeinen ist es nicht möglich, eine scharfe Grenze zwischen der Physisorption und der Chemisorption zu ziehen (Lit. 31).

7. Adsorption polarer Flüssigkeiten an polaren Oberflächen

Meßwerte des Kontaktwinkels, der Adhäsion sowie der Benetzungswärme sind physikalische Größen, die eng mit der benetzenden Eigenschaft eines Festkörper-Flüssigkeits-

Systems zusammenhängen. Diese Werte sind aber in ihrer Anwendung oft begrenzt und vielfach experimentell schwer zu erhalten. So ist z.B. eine Kontaktwinkelmessung, etwa um die Wechselwirkungen zwischen Festkörper und Flüssigkeit kennenzulernen, nutzlos, falls die Kontaktwinkel überall null sind. Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich auch für die Adhäsion. Benetzungswärmen lassen sich dagegen, obwohl sie auf die Pulverform fester Körper begrenzt sind, verhältnismäßig leicht und im Prinzip für alle Festkörper erhalten.

In Ermangelung einer systematischen Zusammenfassung für die Benetzung von Festkörpern mit Flüssigkeiten, wie sie z.B. Harkins (Lit. 32) für die Filmbildung auf Flüssigkeitsoberflächen aufgestellt hat, versuchten Zisman und andere (Lit. 33, 34), ähnliche Verhaltnisse auf ein Festkörper-Flüssigkeits-System zu übertragen. So konnten sie zeigen, daß geeignete Flüssigkeiten, wie etwa die Butyl- oder Paraffinderivate in einer monomolekularen Schicht an der festen Oberfläche angelagert werden, und zwar um so besser, je größer die Oberflächenenergie der benetzten Festkörper ist.

Anfangs hat man in der Benetzungskalorimetrie nur mit Wasser gearbeitet. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß es z.B. ziemlichen Aufwand erfordert, Wasser aus organischen Flüssigkeiten zu entfernen. Dieses Wasser wurde nun sowohl als benetzende Flüssigkeit als auch als sogenanntes Verunreinigungswasser der festen Oberflächen verwendet. Aus der Abhängigkeit der Benetzungswärme von dem vorher an den festen Oberflächen adsorbierten Wasser (sogenanntes Verunreinigungswasser) konnte man Aufschlüsse über den Bedeckungsgrad und die Art der festen Oberflächen, ob sie hydrophob oder hydrophil, homogen oder heterogen sind, bekommen (Lit. 35,36,37,38).

Nachdem man so die Reaktion fester Oberflächen bei Be-

netzung durch Wasser einigermaßen erforscht hatte, ging man dazu über, auch organische Flüssigkeiten zur Benetzung zu verwenden. Dabei stellte sich heraus, daß die Wärmewerte polarer, hydrophiler Festkörper beim Einbringen in polare, organische Flüssigkeiten bedeutend größer sind, als die homöopolarer, hydrophober Festkörper. Daraus konnte man auf eine starke Wechselwirkung zwischen fester Oberfläche und benetzender organischer Flüssigkeit schließen.

Besitzen nämlich die Moleküle organischer Flüssigkeiten einen Dipol, so werden sie stark von dem elektrostatischen Feld, das aus einem polaren Festkörper austritt, angezogen. Der Anteil der Adsorptionsenergie, in Form der Benetzungswärme gemessen, läßt sich dann durch folgende Gleichung ausdrücken,

$$E = F \cdot \mu \qquad (1)$$

wo F die elektrostatische Feldstärke und μ das Dipolmoment des Moleküls bedeutet (Lit. 39). Ist dieses Feld F nicht besonders stark und nimmt es mit wachsendem Abstand sehr schnell ab, so kann man eine bedeutende Benetzungswärme nur dann erwarten, wenn ein Dipol mit genügend großem Dipolmoment sich an einer Stelle in der polaren Molekel befindet, von wo aus er in allernächste Nähe der polaren Oberfläche gelangen kann. Wasserstoff enthaltende Verbindungen, wie z.B. Wasser, Ammoniak und in den organischen Verbindungen die Alkohole, Phenole und Amine, besitzen Dipole zwischen den Wasserstoffatomen der Funktionsgruppen und den Atomen, an welche die Wasserstoffatome gebunden sind. Alle diese Dipole befinden sich somit nahe an der Peripherie der Moleküle (Lit. 40). Ein vorhandenes elektrostatisches Feld kann dann auf derartige Moleküle einen starken orientierenden Einfluß ausüben (Lit. 41).

II. Aufgabenstellung

Die katalytische Aktivität des synthetischen Zeoliths vom Typ 13X, dessen ursprünglicher Gehalt an Natrium-Ionen partiell gegen verschiedene zweiwertige Ionen ausgetauscht wurde, und des ϑ-Aluminiumoxids, das n- und p-leitend dotiert wurde, ist von Sieb (Lit. 42) anhand der einfachen Reaktion der Cumolzersetzung untersucht worden. Dabei hat sich ein Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und dem Ionenaustausch bzw. der Dotierung gezeigt.

Da die Adsorptionsenergien, die infolge Benetzung von Festkörpern auftreten, es gestatten, Aussagen über die Adsorptionsverhältnisse auf den Adsorberflächen zu machen, scheint es zweckmäßig, die Benetzungswärmen der ionenausgetauschten Zeolithe und halbleitenden ϑ-Aluminiumoxide zu messen. Zur Benetzung dieser Katalysatoren eignen sich besonders solche organischen Flüssigkeiten, die sich untereinander hauptsächlich nur durch ihr unterschiedliches Dipolmoment auszeichnen. Man kann so z.B. aus den Benetzungswärmen mit solchen polaren Flüssigkeiten die Oberflächenpolarität eines Katalysators bestimmen.

Ob und inwieweit für unsere Katalysatortypen eine ähnliche Abhängigkeit zwischen der Benetzungswärme und dem partiellen Ionenaustausch beim Zeolith 13X einerseits und der n- und p-Dotierung beim ϑ-Aluminiumoxid andererseits vorhanden ist, wie sie von Sieb für die katalytische Aktivität festgestellt wurde, soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden.

III. Experimentelles

1. Katalysatoren

a) Dotierte ϑ-Aluminiumoxide

Genauso wie Foitzick (Lit. 43) für seine Leitfähigkeitsmessungen und Sieb (Lit. 42) für seine Untersuchungen der katalytischen Aktivität haben wir als Ausgangssubstanz für unser halbleitendes ϑ-Al_2O_3 den Bayerit R.D. 6176 der Fa. P. Spence Widnes (GB) verwendet. Dieser Bayerit (Al_2O_3 $3H_2O$) wurde auf die Temperatur von ungefähr 820°C unter Entweichen des adsorbierten und chemisch gebundenen Wassers erhitzt. Das so entstandene Oxid wies eine Gitterkonstante von 6,84 (Å) auf und wird als ϑ-Aluminiumoxid bezeichnet. Um Proben mit n- und p-leitendem Charakter zu erhalten, wurde dieses ϑ-Al_2O_3 mit Wolframoxid und Lithiumcarbonat dotiert. Im Falle des Lithiums mußte das Carbonat genommen werden, da sich aus dem Oxid das nicht zersetzliche Hydroxid bilden würde. Unter der Annahme, daß dieses aus dem Bayerit entstandene ϑ-Al_2O_3 wasserfrei ist, wurde die Berechnung der notwendigen Dotierungsmengen in Atom-% vorgenommen. Praktisch bedeutet dies, daß bei einer Dotierung von einem Atom-% jedes hundertste Aluminiumatom von einem Fremdatom (Li, W) ersetzt wird.

Besondere Aufmerksamkeit muß der Vermischung des ϑ-Al_2O_3 und der Dotierungssubstanz gewidmet werden. Die Dotierungssubstanz wird in einer Reibschale vorgelegt und das Al_2O_3 unter ständigem Reiben langsam zugegeben. Zur Herstellung eines engen Kontaktes und zum Zweck der bestmöglichen Verteilung der beiden Komponenten wurde die Verreibezeit auf eine Stunde ausgedehnt. Dies ist notwendig, da bei der anschließenden Sinterung (800°C unter Luftzutritt, 15 Stunden) dieser Mischungen nach Hedvall (Lit. 44) eine Festkörper-

reaktion erfolgen soll. Die bei dieser Temperatur von 800°C stattfindende Dotierung führt man auf die Tammanntemperatur des γ-Al_2O_3 zurück, die bei 800°C durchaus erreicht sein kann. Die spezifischen Oberflächen des γ-Al_2O_3 und der dotierten Proben wurden von Wall (Lit. 45) nach der B.E.T.-Methode bestimmt. Sie betragen für das γ-Al_2O_3 und die mit Li_2CO_3 dotierten Proben 147 m^2/g, für die mit WO_3 dotierten 134 m^2/g.

b) Synthetische Zeolithe - Ionenaustausch

Unter den Crack-Katalysatoren wurde von uns der synthetische Zeolith vom Typ 13X ausgewählt, der von der Firma Linde's Air Products Co. hergestellt wird und im Handel erhältlich ist. Die käufliche Form dieses 13X ist die Natriumform. Ihre chemische Zusammensetzung wird laut Analyse der Herstellerfirma angegeben mit

0,83	Na_2O	
1,00	Al_2O_3	XH_2O
2,48	SiO_2	

Die charakteristischen, physikalischen Größen dieser Form kann man aus dem Mitteilungsblatt entnehmen. Sie sind

Kristallstruktur:	kubisch
Gitterkonstante:	24,95 (Å)
äußere Oberfläche:	1-3 (m^2/g)
innere Oberfläche:	700-800 (m^2/g)
Porenvolumen:	0,35 (cm^3/g)

Heizt man 15 Stunden bei 500°C dieses kristalline Produkt aus, so läßt sich kein weiter nennenswerter Gewichtsverlust an ihm feststellen, d.h. sämtliches physikalisch und chemisch adsorbierte Wasser müßte aus seinen Kanälen vertrieben sein. Aus der Annahme, daß der Zeolith nach einer

solchen Vorbehandlung wasserfrei ist, läßt sich sein Natriumgehalt aus obigen Angaben zu 12,65 Gewichts-% berechnen. Da dieses sogenannte Molekularsieb zu der Familie der Aluminiumsilikate gehört, können die Natriumionen in der Aluminiumsilikatstruktur leicht durch Kationen der Gruppe I und II des Periodensystems ausgetauscht werden, wobei man die ausgetauschte Kationenmenge in Val-% angibt. Für einen völligen Austausch der in einem Gramm wasserfreiem Zeolith enthaltenen 126,5 mg Natriumionen sind dann von folgenden ausgewählten, zweiwertigen Kationen notwendig:

Ion^{++}	Mg	Ca	Zn	Mn	Cu
Menge (mg)	66	110	180	151	308

Für einen partiellen Austausch benötigt man natürlich entsprechend weniger.

Um einen solchen Ionenaustausch durchzuführen, wurden die einzelnen Proben zunächst 15 Stunden bei 500°C getrocknet und anschließend 20 Minuten in einem Exsikkator abgekühlt. Dann wurden sie sofort gewogen und mit einer dem gewünschten Austausch entsprechenden Menge einer 0,2n Chloridlösung des einzutauschenden Kations versetzt, deren Gehalt zuvor in mg/ml genau bestimmt worden war. Nur im Falle des Zinks wurde die Sulfatlösung verwendet, da das Chlorid stark hydrolysiert. Die Mischung ließ man über Nacht stehen, damit sich ihr Gleichgewicht einstellen konnte. Ein zusätzliches Rühren der Mischung mit einem Magnetrührer während der Nacht änderte nichts an der Gleichgewichtseinstellung. Jetzt wurde der Katalysator abgesaugt und mehrmals gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen, um zu verhindern, daß Anionenreste der Lösung auf ihm zurückbleiben. Durch Titration des Filtrats wurde die noch in ihm verbleibende Menge des einzutauschenden Kations festgestellt

Aus der Differenz des Anfangs- und Endwertes ergab sich so die von der Probe aufgenommene Menge. Die Bestimmung dieser beiden Werte erfolgte für alle Kationen mit Titriplex (R) III gegen Erio-T nach den Vorschriften der komplexometrischen Titration von Schwarzenbach (Lit. 46). In allen Fällen, in denen ein möglichst vollständiger Austausch der Natriumionen gegen die zweiwertigen Ionen angestrebt wurde, ist die entsprechende Chloridlösung öfters erneuert worden.

Ein möglicher Austausch der Natriumionen gegen die Protonen des Wassers findet nicht statt, wie p_H-Bestimmungen gezeigt haben. Um zu verhindern, daß protonenhaltige Zeolithe entstehen, wurden nur zweiwertige Ionen verwendet, da die leicht hydrolysierenden Verbindungen höherwertiger Ionen infolge der Mitwirkung ihrer Protonen den Austausch verfälschen können. Eine weitere Verfälschung des Ionenaustausches (Lit. 47) kann dadurch eintreten, daß sich die höherwertigen Kationen durch Mitnahme von Anionen aus der Lösung absättigen. Dies war bei unseren Proben offensichtlich nicht der Fall, da keine Verminderung der Anionenkonzentration in der Lösung nach erfolgtem Austausch festgestellt werden konnte. Das besagt, daß die zweiwertigen Kationen im Zeolithen nur durch die negativen Gitterladungen abgesättigt werden.

2. Benetzungsflüssigkeiten

Zur Benetzung dieser Katalysatorenkontakte wurden von uns organische Flüssigkeiten verwendet. Aus der Reihe der Butylderivate haben wir das n-prim. Butylamin ($C_4H_{11}N$), das Butylchlorid (C_4H_9Cl), den n-prim. Butylalkohol ($C_4H_{10}O$) und den Butyraldehyd (C_4H_8O) ausgewählt. Diese Verbindungen zeichnen sich nämlich dadurch aus, daß sie alle die gleiche räumlich gewinkelte Kettenstruktur besitzen und sich nur in ihren Funktionsgruppen unterscheiden. Dieser für die chemi-

schen und physikalischen Eigenschaften charakteristische Substituent ($-NH_2$, -OH, ...) ist auch für ihr unterschiedliches Dipolmoment verantwortlich. Zum Vergleich mit dem n-prim. Butylalkohol wurde der tert. Butylalkohol (andere Molekülstruktur) und der Methylalkohol (kleinere Molekülgröße) in unsere Untersuchungen mit einbezogen. Die Dipolmomente dieser zur Benetzung verwendeten Flüssigkeiten sind in nachfolgender Tabelle angegeben.

Tab. 1

Benetzungsflüssigkeit	Dipolmoment (Debye)
n-prim. Butylamin	1,22
n-prim. Butylalkohol	1,72
Butylchlorid	2,12
Butyraldehyd	2,66
tert. Butylalkohol	1,66
Methylalkohol	1,64

3. Meßmethodik

Man bestimmt durch Titration bei Zimmertemperatur die Benetzungswärme, die beim Überschichten der einzelnen Katalysatorproben mit den verschiedenen organischen Benetzungsflüssigkeiten frei wird.

a) Meßapparatur

Die für unsere Messungen verwendete Kalorimeterausführung stellt eine Modifikation der von Stowe (Lit. 48) erprobten Anordnung dar, bei der wir die Schwierigkeit mit dem im Eiswasser befindlichen Bürettenhahn umgehen konnten. Im Prinzip besteht diese Apparatur aus einem Dewar-Gefäß, in welchem die Benetzung des Katalysatorpulvers erfolgt, einem Beckmann-Thermometer und einer Bürette in einem Eis-

bad, mit deren Flüssigkeit man benetzt und zugleich die sich infolge der Benetzung entwickelnde Wärme kompensiert. Um den Wert der Benetzungswärme zu berechnen, müssen die Dichte und spezifische Wärme der Bürettenflüssigkeit bekannt sein.

Dieses einfache und eigens zum Zweck der Benetzungswärmebestimmung geschaffene Kalorimeter besteht aus einer 50 ml-Bürette, die von einem Glaszylinder zur Aufnahme des Eiswassers umgeben ist. Die Außenwand des zylindrischen Behälters wird mit einem wärmeisolierenden Stoff (Polyphom) eingehüllt. Aus einer solchen Bürette kann man die notwendigen Flüssigkeitsmengen, die folglich Eistemperatur besitzen, der Reaktion zuführen und die in dem Kalorimetergefäß entwickelte Wärme bestimmen. Sind Probesubstanz und Kalorimeter anfangs auf Zimmertemperatur und tritt infolge Benetzung eine Temperaturerhöhung ein, so kann durch Zugabe der Bürettenflüssigkeit diese Temperaturzunahme rückgängig gemacht werden.

Durch diese Anordnung ist der Wärmeverlust des Kalorimeters unbedeutend, ohne daß eine komplizierte Konstruktion für das Kalorimeter erforderlich wäre. Auch ist es bei dieser Ausführung an und für sich unnötig, besondere Sorgfalt auf den oberen Verschluß des Kalorimetergefäßes zu verwenden, um einem möglichen Wärmeverlust vorzubeugen. Es genügt bereits eine einfache Polyphomabdeckung, um eine eventuelle Verdampfung der Flüssigkeit zu verhindern. Auch braucht man für unsere Anordnung weder die Wärmekapazität des Kalorimeters, noch die des Thermometers oder die der Probesubstanz zu kennen. Wichtig allein ist nur die Dichte und die spezifische Wärme der Flüssigkeit, mit der die frei werdende Wärme kompensiert wird. Die Wärmeentwicklung durch zeitweise langsames Umrühren der Reaktionspartner ist dabei vernachlässigbar klein.

Die Meßapparatur wird in Abb. 6 dargestellt. Hierbei ist K

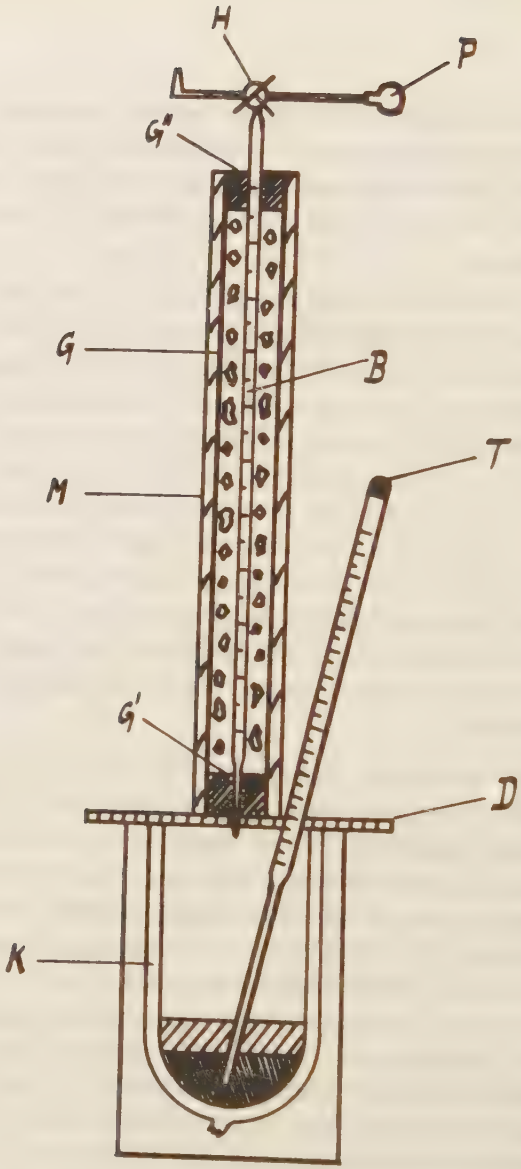


Abb. 6 Meßapparatur

ein schlankes Dewar-Gefäß mit einem Fassungsvermögen von einem Liter. Die Abdeckung D ist aus demselben Material (Polyphom) wie die Wärmeisolierung M des zylindrischen Eisbehälters G. In dem Deckel sind zwei verschieden große Löcher gebohrt, wobei das kleinere Loch für die Spitze der Bürette B, das größere für das Beckmann-Thermometer T bestimmt ist. Für alle unsere Messungen reichte eine 50 ml-Bürette vollkommen aus, die durch zwei Gummistopfen G' und G'' in der Mitte des isolierten Eisbehälters gehalten wird. Um die Ablesemarken auf der Bürette genau bestimmen zu können, wurde im isolierenden Außenmantel M ein entsprechend breiter Streifen freigelassen. Der Bürettenhahn wird durch einen Dreiweghahn H ersetzt, welcher außerhalb des Eisbades am oberen Ende der Bürette angebracht wird. Aus diesem Grunde kann die Flüssigkeit nicht wie üblich in die Bürette eingefüllt werden, sondern muß mittels einer Vorrichtung P (Peleusball) von unten her in die Bürette gesaugt werden. Außerdem wird zu einer besseren Durchmischung der Eisstückchen mit dem Eiswasser ein Rührer angebracht, um so überall im Eisbehälter und damit auch in der Bürette eine möglichst konstante Temperatur von $0^{\circ}C$ zu erhalten.

b) <u>Meßvorgang</u>

Die einzelnen Messungen werden nun folgendermaßen durchgeführt. Das Kalorimetergefäß und die Probesubstanz im Exsikkator werden über Nacht nahe beieinander aufbewahrt, damit sie alle bei Beginn der Messung die gleiche Temperatur besitzen. Um mehrere Messungen hintereinander ausführen zu können, wurden als Kalorimeterkörper mehrere gleichartige Dewar-Gefäße benutzt.

Als erstes wird der Glaszylinder mit Wasser und Eis gefüllt und die Benetzungsflüssigkeit in die Bürette eingesaugt. Dabei ist es zweckdienlich, die Flüssigkeit bereits vor dem

Einsaugen in die Bürette abzukühlen, damit der Eispunkt schneller erreicht wird. Danach wird die im Exsikkator aufbewahrte Katalysatorprobe abgewogen und sofort in das Dewar-Gefäß gebracht. Dieser ganze Vorgang muß schnell ausgeführt werden, damit die getrocknete Probe keine Feuchtigkeit aufnehmen kann. Anschließend führt man das Beckmann-Thermometer ein und wartet so lange, bis die Temperatur im Kalorimeter konstant ist. Währenddessen läßt man ungefähr 10 ml Flüssigkeit aus der Bürette in ein Becherglas abfließen, um zu verhindern, daß Flüssigkeit von einer höheren Temperatur als $0^{o}C$ zur Messung verwendet wird. Dies könnte infolge der Breite des unteren Gummistopfens am Beginn der Messung leicht eintreten. Daraufhin führt man die Bürettenspitze in die für sie bestimmte Bohrung ein, läßt Flüssigkeit in das Dewar einfließen und rührt den Stoffinhalt nach jeder Zugabe kurz um. Sobald die Temperatur in die Nähe ihres Anfangswertes gelangt, muß nach jeder einzelnen Flüssigkeitszugabe ein konstanter Temperaturwert am Beckmann-Thermometer abgewartet werden, um nicht über den Anfangswert hinaus zu titrieren. Die Endtemperatur der Mischung im Kalorimeter wird mit einem gewöhnlichen Quecksilberthermometer bestimmt.

Die infolge der Benetzung entwickelte Wärme läßt sich dann aus der Anzahl der verbrauchten Milliliter der Bürettenflüssigkeit und aus der Differenz zwischen der Endtemperatur der Mischung und der Eispunkttemperatur berechnen.
Zu dieser Berechnung benötigt man die Dichte und spezifische Wärme der jeweils verwendeten Flüssigkeit. Dividiert man dann dieses Produkt durch die eingewogene feste Katalysatormenge, so enthält man als Endergebnis die Benetzungswärme pro Gramm Adsorbens für die verwendete Flüssigkeit. Ist die spezifische Oberfläche der Katalysatorprobe bekannt, so kann man den Wert der Benetzungswärme B sofort in cal/m^2 angeben.

$$B = \frac{(t_m - t_{fl}) \cdot V \cdot d \cdot c}{m \cdot F} \quad cal/m^2 \qquad (2)$$

In dieser Formel bedeutet t_m die Temperatur der Kalorimetermischung, t_{fl} die Temperatur, d die Dichte, c die spezifische Wärme und V das Volumen der Bürettenflüssigkeit, m die Menge und F die spezifische Oberfläche der Katalysatorsubstanz.

IV. Meßergebnisse

1. Flächenbedarf der benetzenden Molekeln

Um die freiwerdende Benetzungswärme auch auf ein Mol der jeweils benetzenden Flüssigkeit beziehen zu können, müssen wir die Oberfläche kennen, die ein Mol einer solchen Flüssigkeit in einer monomolekularen Schicht bedecken kann. Nach Zimens (Lit. 49) läßt sich der Flächenbedarf q_M für ein einziges Adsorptiv-Molekül annähernd berechnen durch folgende Formel:

$$q_M = 1{,}21 \cdot \left(\frac{V_{Mol}}{N_L}\right)^{2/3} \; cm^2. \qquad (3)$$

In diesem Ausdruck bedeutet $V_{Mol} = \frac{M}{d}$ das Molvolumen, M das Molekulargewicht, d die Dichte im flüssigen Zustand und N_L die Loschmidt'sche Zahl.

Haben wir so q_M ermittelt, können wir sofort auch die Oberfläche für ein Mol unserer Benetzungsflüssigkeit Q_{Mol} angeben, da wir nur q_M mit der Loschmidt'schen Zahl N_L multi-

plizieren müssen. Wir erhalten dann den Ausdruck

$$Q_{Mol} = q_M \cdot N_L = 1{,}21 \cdot \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} \cdot N_L^{1/3}\ cm^2. \qquad (4)$$

Zur Bestimmung der elektrostatischen Feldstärke F der Adsorberoberflächen, die in e.s.E. angegeben wird, benötigen wir die Oberflächenkonzentration k der Adsorptivmoleküle pro cm^2 Adsorberoberfläche. Diese läßt sich wiederum leicht aus dem bekannten Flächenbedarf q_M errechnen, und zwar ist

$$k = \frac{1}{q_M} \quad \text{Moleküle/cm}^2. \qquad (5)$$

In der folgenden Tabelle haben wir q_M, Q_{Mol} und k für die Butylderivate berechnet.

Tab. 2

	M	d	M/d	q_M	Q_{Mol}	k
$-NH_2$	73	0,724	101,5	37,6	$2{,}25 \cdot 10^5$	$2{,}66 \cdot 10^{14}$
-OH	74	0,810	91,5	34,5	$2{,}07 \cdot 10^5$	$2{,}91 \cdot 10^{14}$
-Cl	92	0,882	104,5	37,7	$2{,}26 \cdot 10^5$	$2{,}65 \cdot 10^{14}$
-CHO	72	0,816	88,0	33,6	$2{,}02 \cdot 10^5$	$2{,}98 \cdot 10^{14}$

Da die Werte q_M, Q_{Mol} und k bei den Butylderivaten sich nur wenig voneinander unterscheiden, wie aus Tab. 2 ersichtlich, haben wir bei unseren weiteren Berechnungen immer nur den Mittelwert $\bar{q}_M$, $\bar{Q}_{Mol}$ und $\bar{k}$ für sämtliche Butylderivate genommen. Die gemittelten Werte sind dann

$$\bar{q}_M = 35{,}2\ \text{Å}^2/\text{Molekül}$$
$$\bar{Q}_{Mol} = 2{,}15 \cdot 10^5\ m^2/\text{Mol}$$
$$\bar{k} = 2{,}8 \cdot 10^{14}\ \text{Moleküle/cm}^2.$$

2. Benetzungswärme und Dehydratisierung des ϑ-Al_2O_3

Der Bayerit, welcher bei bestimmten Temperaturen in die verschiedenen Phasen des Al_2O_3 übergeht, wurde in einem Temperaturbereich zwischen 200 und 1000°C jeweils 5 Stunden erhitzt. Daran anschließend wurde sofort die Benetzungswärme der ausgeheizten Proben mit n-prim. Butylalkohol als Benetzungsflüssigkeit bestimmt.

Tab. 3 Benetzungswärme (Al_2O_3 - Butanol)

Temp. °C	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
B (cal/g)	12,2	18,6	20,7	23,6	25,7	26,3	26,6	24,2	18,8

Aus der graphischen Darstellung (Abb. 7) wird ersichtlich, daß die Benetzungswärme mit steigender Temperatur größer wird, bei ca. 800°C ein Maximum durchschreitet und dann stark abnimmt. Der Anstieg der Benetzungswärme hängt mit der zunehmenden Dehydratisierung der einzelnen Proben zusammen, der Wiederabfall mit der Sinterung.

3. Benetzungswärme der Katalysatoren ϑ-Al_2O_3, 13X und $13X_S$

Durch die Benetzung dieser drei Katalysatoren mit verschiedenen Butylderivaten haben wir die Abhängigkeit der dabei freiwerdenden Benetzungswärme vom Dipolmoment der Benetzungsflüssigkeiten untersucht (Abb. 8). Daß wir bei diesen Versuchen zwischen einem Katalysator 13X und $13X_S$ unterscheiden, hat folgenden Grund. Der Zeolith vom Typ 13X, den Sieb für seine Messungen verwendet hatte, war bereits im Jahre 1960 geliefert worden, unseren dagegen haben wir erst im Jahre 1963 bezogen. Da noch ein kleiner Restposten der Siebschen Ware, die wir hier mit dem Index S bezeichnen wollen, vorhanden war, haben wir seine Benetzungswärme ebenfalls gemessen, um so die beiden 13X-Chargen vergleichen zu können.

Tab. 4 Die Benetzungswärme des reinen γ-Aluminiumoxids. Innere Oberfläche 147 m^2/g.

	$-NH_2$	-OH	-Cl	-CHO
cal/g	20,1	23,5	15,1	30,9
cal/m^2	0,136	0,162	0,103	0,210
erg/cm^2	571	671	432	884
kcal/Mol	28,5	33,5	21,8	44,2

Die Benetzungswärme des Zeoliths vom Typ 13X. Innere Oberfläche 780 m^2/g.

	$-NH_2$	-OH	-Cl	-CHO
cal/g	46,1	58,2	52,6	72,1
cal/m^2	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$
erg/cm^2	248	312	283	388
kcal/Mol	12,4	15,7	14,2	19,4

Die Benetzungswärme des Katalysators $13X_S$. Innere Oberfläche 750 m^2/g.

	$-NH_2$	-OH	-Cl	-CHO
cal/g	32,8	39,5	36,6	51,1
cal/m^2	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
erg/cm^2	183	221	205	286
kcal/Mol	9,2	10,5	10,2	14,3

4. Die Oberflächenpolarität von γ-Al_2O_3, 13X und $13X_S$

Aus Abb. 8 wird ersichtlich, daß, mit Ausnahme des Butylchlorids, die Benetzungswärme der einzelnen Katalysatoren

direkt eine lineare Funktion des Dipolmoments der benetzenden Flüssigkeiten ist. Die zu kleinen Werte der Benetzungswärme mit Butylchlorid dürften auf einer sterischen Behinderung der verhältnismäßig großen Cl-Atome beruhen. Da die Unterschiede der gemessenen Benetzungswärmen infolge Wechselwirkung zwischen einem permanenten Dipol der Benetzungsflüssigkeit und dem elektrostatischen Feld der Katalysatoroberfläche entstehen, ist die Neigung der einzelnen Geraden ein Maß für die Oberflächenpolarität der betreffenden Katalysatoren.

Aus der Neigung dieser Geraden und der mittleren Oberflächenkonzentration $\bar{k}$ von $2{,}8 \cdot 10^{14}$ Adsorptivmolekeln pro cm^2 können wir somit in Übereinstimmung mit der Gleichung (1) die mittlere elektrostatische Feldstärke für die einzelnen Katalysatoroberflächen bestimmen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte für F aufgeführt.

Tab. 5

Katalysator	γ-Al_2O_3	13X	$13X_S$
F (e.s.E.)	$7{,}8 \cdot 10^5$	$3{,}1 \cdot 10^5$	$2{,}5 \cdot 10^5$

5. Die Oberflächenpolarität der dotierten γ-Aluminiumoxide

Zu diesem Zweck haben wir zunächst 1/2, 1, 2 und 4 atom-%ige Dotierungen des γ-Aluminiumoxids hergestellt und zwar sowohl für die $n(WO_3)$- als auch für die $p(Li_2CO_3)$-Leitung und die Benetzungswärmen dieser Proben gemessen. Als Benetzungsflüssigkeiten wurden aus der Reihe der Butylderivate der n-prim. Butylalkohol, der Butyraldehyd und das n-prim. Butylamin ausgewählt. Aus dem unterschiedlichen Dipolmoment dieser drei Flüssigkeiten und den dazugehörigen Benetzungswärmen läßt sich wie im vorigen Abschnitt die Polarität der halbleitenden Aluminiumoxidproben bestimmen. In Abb. 9 ist das Verhalten

der Polarität der einzelnen Proben gegenüber ihrem Dotierungsanteil dargestellt.

Tab. 6

n-Dotierung		p-Dotierung	
Atom-%	F ($\cdot 10^{-5}$)	Atom-%	F ($\cdot 10^{-5}$)
0	7,8	0	7,8
0,5	7,3	0,5	5,2
1	5,7	1	4,5
2	2,8	2	4,7
4	4,6	4	5,2

6. Benetzungswärmen der ionen-ausgetauschten Zeolithe

Das einwertige Na-Ion aus dem synthetischen Zeolith vom Typ 13X wurde gegen die zweiwertigen Ionen Ca, Mg, Zn, Mn und Cd partiell ausgetauscht und anschließend die Benetzungswärme dieser Proben infolge Benetzung durch n-prim. Butylamin und n.prim. Butylalkohol gemessen. In Abb. 10 und 11 ist der Verlauf der in Tab. 7 aufgeführten Werte der Benetzungswärme in Abhängigkeit von den Valenz-Prozenten der ausgetauschten Ionen dargestellt.

Tab. 7 Die Benetzungswärmen der partiell ausgetauschten Zeolithe mit Butylamin B_{-NH_2} und n-prim. Butanol B_{-OH} in cal/g.

Ca-Zeolith	12,0%	27,5%	41,4%	61,3%	75,0%	85,6%
B_{-NH_2}	44,0	42,6	40,3	38,4	39,8	41,4
B_{-OH}	56,6	54,8	52,8	50,6	51,7	52,6
Cd-Zeolith	11,2%	26,6%	46,6%	63,6%	81,9%	97,3%
B_{-NH_2}	40,0	37,6	38,3	39,0	38,9	39,2
B_{-OH}	55,2	49,8	50,5	50,2	50,2	50,6
Zn-Zeolith	27,0%	33,8%	51,3%	64,7%	74,9%	86,7%
B_{-NH_2}	40,4	40,7	42,0	42,9	42,6	42,3
B_{-OH}	52,7	53,0	53,9	55,1	54,8	54,9

Mg-Zeolith	26,7%	39,2%	43,0%	58,8%
B_{-NH_2}	38,0	39,8	39,7	40,9
B_{-OH}	50,4	52,2	51,9	53,4
Mn-Zeolith	29,6%	48,1%	68,8%	97,2%
B_{-NH_2}	41,2	43,8	44,7	44,8
B_{-OH}	53,2	55,0	56,2	55,8

7. Benetzungswärme mit tert. Butylalkohol und Methylalkohol

Um die Benetzung durch n-prim. Butylalkohol mit der durch tert. Butylalkohol und Methylalkohol vergleichen zu können, wurden die Benetzungswärmen mit diesen beiden Flüssigkeiten an den Ca-Zeolithen gemessen. Wie aus Abb. 12 und 13 erkennbar, nehmen die beiden Kurven verschiedenen Verlauf. Diese beiden Vergleichsflüssigkeiten wurden deswegen ausgewählt, weil sie ein fast gleich großes Dipolmoment wie der n-prim. Butylalkohol besitzen, sich aber von diesem hinsichtlich der Molekülstruktur (tert. Butylalkohol) und der Molekülgröße (Methylalkohol) unterscheiden.

Tab. 8 Benetzungswärmen der partiell ausgetauschten Ca-Zeolithe mit tert. Butylalkohol $B_{\geqslant OH}$ und Methylalkohol B_{CH_3OH} in cal/g.

Ca-Zeolithe	0%	12,0%	27,5%	41,4%	61,3%	75,0%	85,6%
$B_{\geqslant OH}$	59,1	57,2	55,8	53,3	52,0	52,7	52,9
B_{CH_3OH}	36,2	39,0	40,2	41,8	42,3	41,7	40,6

8. Fehlerbetrachtung

Alle festen Proben wurden vor der Messung in einem Simon-Müller-Ofen bei einer Temperatur von (500±10)°C ausgeheizt. Die Ausheizdauer wurde konstant gehalten, um so möglichst die gleichen Dehydratisierungsbedingungen für die an-

schließende Messung zu erhalten. Die innere Oberfläche sowohl der dotierten γ-Aluminiumoxide als auch der ionen-ausgetauschten Zeolithe vom Typ 13X war groß genug, um mit unserer Meßausführung reproduzierbare Messungen zu gewährleisten. Für die einzelnen Messungen, die für jede feste Probe mehrmals ausgeführt wurden, haben wir eine verhältnismäßig große und stets ziemlich gleiche Menge (ca. 2,5 g) Katalysatorsubstanz verwendet, um mögliche Fehler durch zu kleine oder zu unterschiedliche Adsorbermengen auszuschließen und den Fehler der Ablesegenauigkeit an der Bürette möglichst konstant zu halten.

Der Endwert der Temperatur des Beckmann-Thermometers stimmte auf ca. 0,05°C mit seinem Anfangswert überein. Die aus der Ablesegenauigkeit an der Bürette (± 0,1 ml) und an dem Quecksilberthermometer (± 0,1°C) sich ergebenden Fehler können im Hinblick auf die maximale Abweichung aller Benetzungswärmewerte innerhalb einer Meßreihe, die höchstens 2%, meist aber weniger betrug, vernachlässigt werden. Die Meßgenauigkeit beträgt so bei den in dieser Arbeit zitierten Beispielen etwa ± 0,4 cal/g, ± 15 erg/cm^2 oder ± 0,6 kcal/Mol

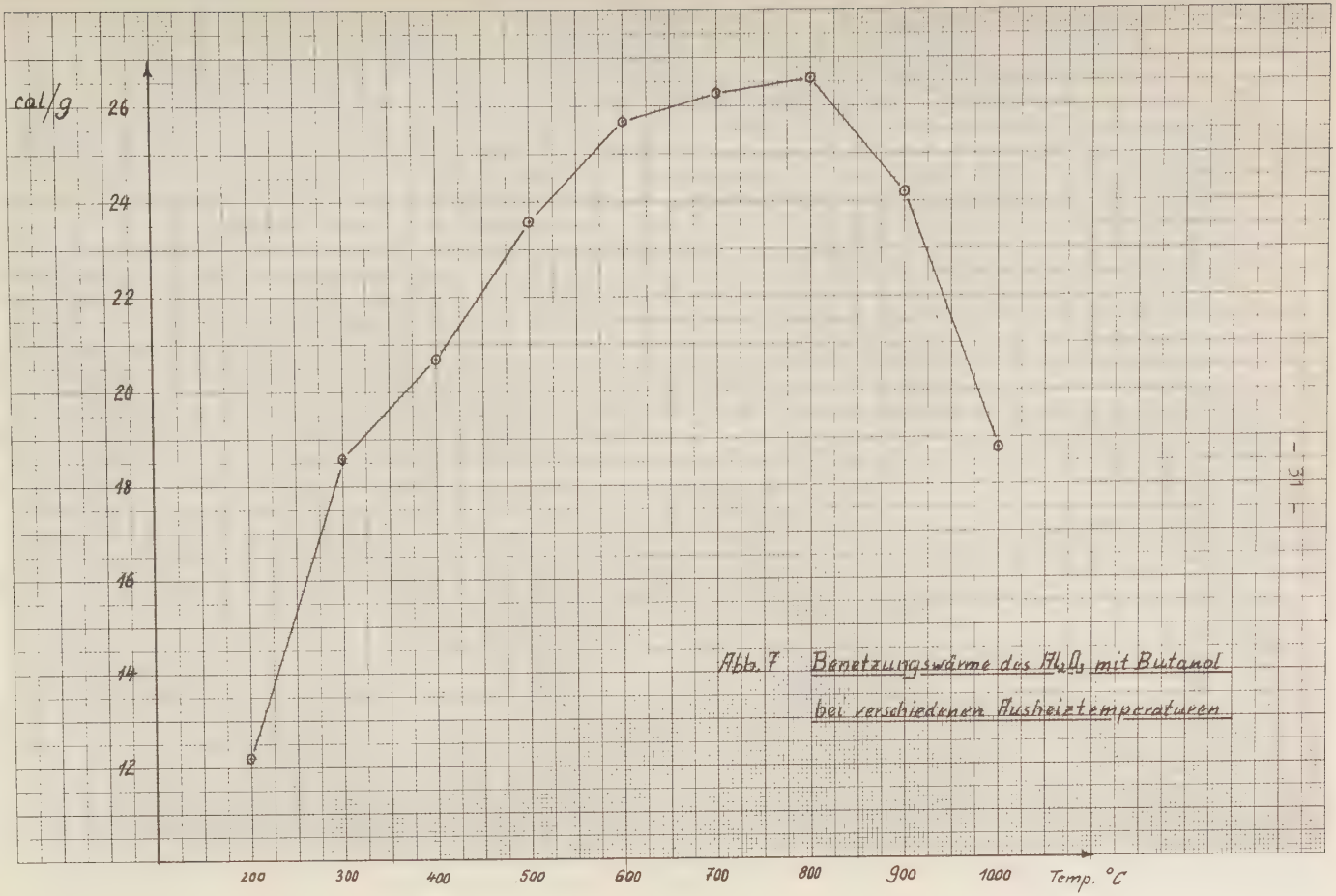
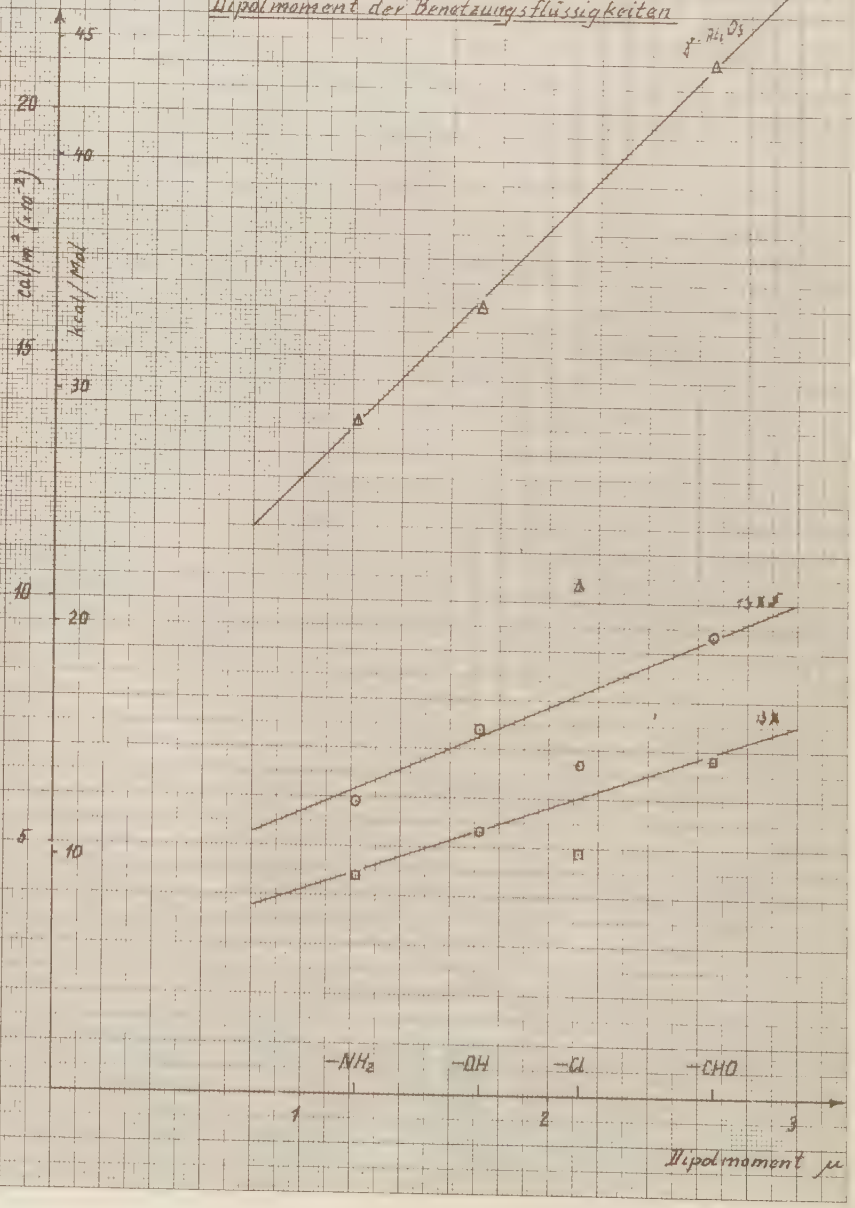


Abb. 7 Benetzungswärme des Al_2O_3 mit Butanol bei verschiedenen Ausheiztemperaturen

Abb. 8 Benetzungswärmen in Abhängigkeit von dem Dipolmoment der Benetzungsflüssigkeiten



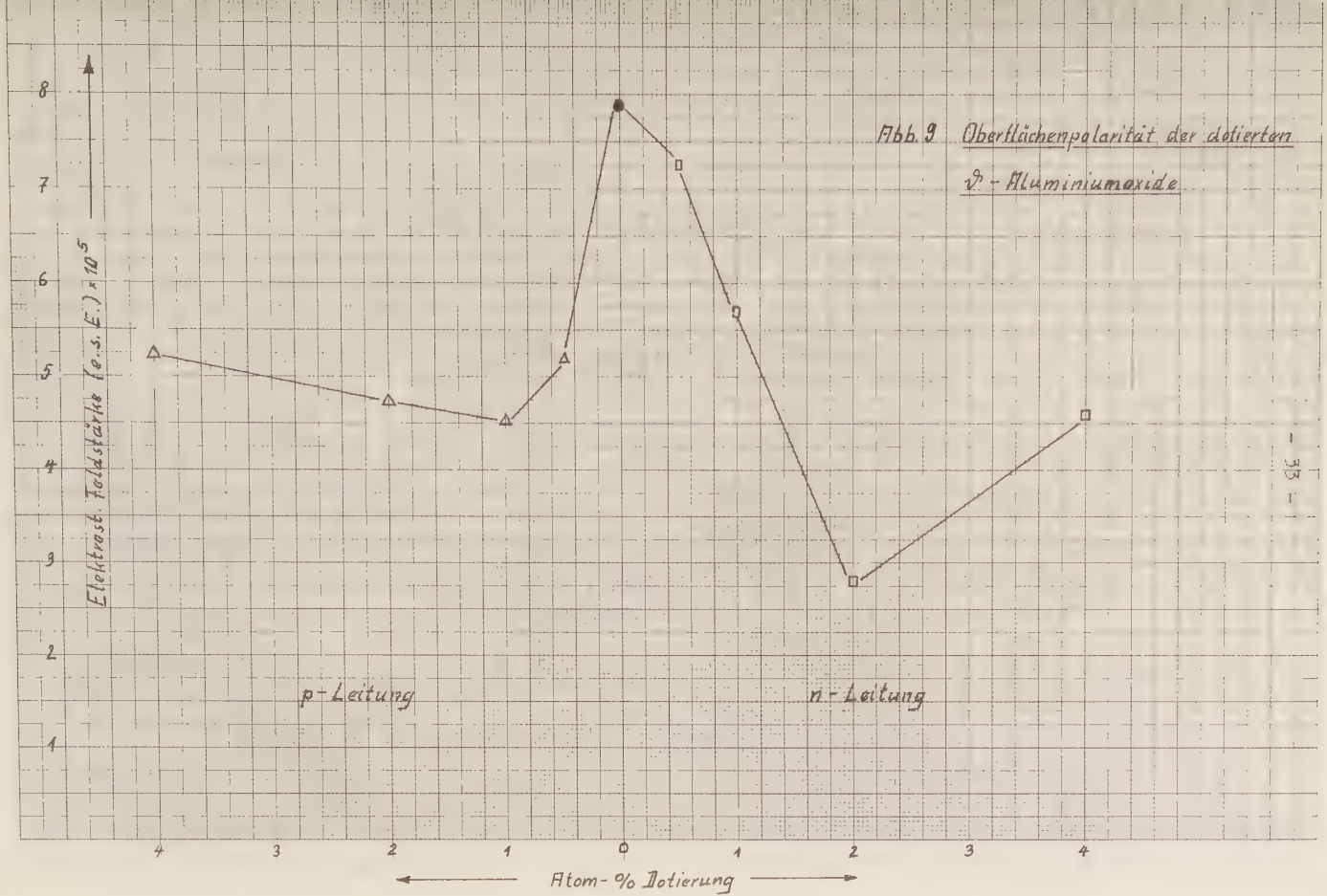


Abb. 9 Oberflächenpolarität der dotierten ϑ-Aluminiumoxide

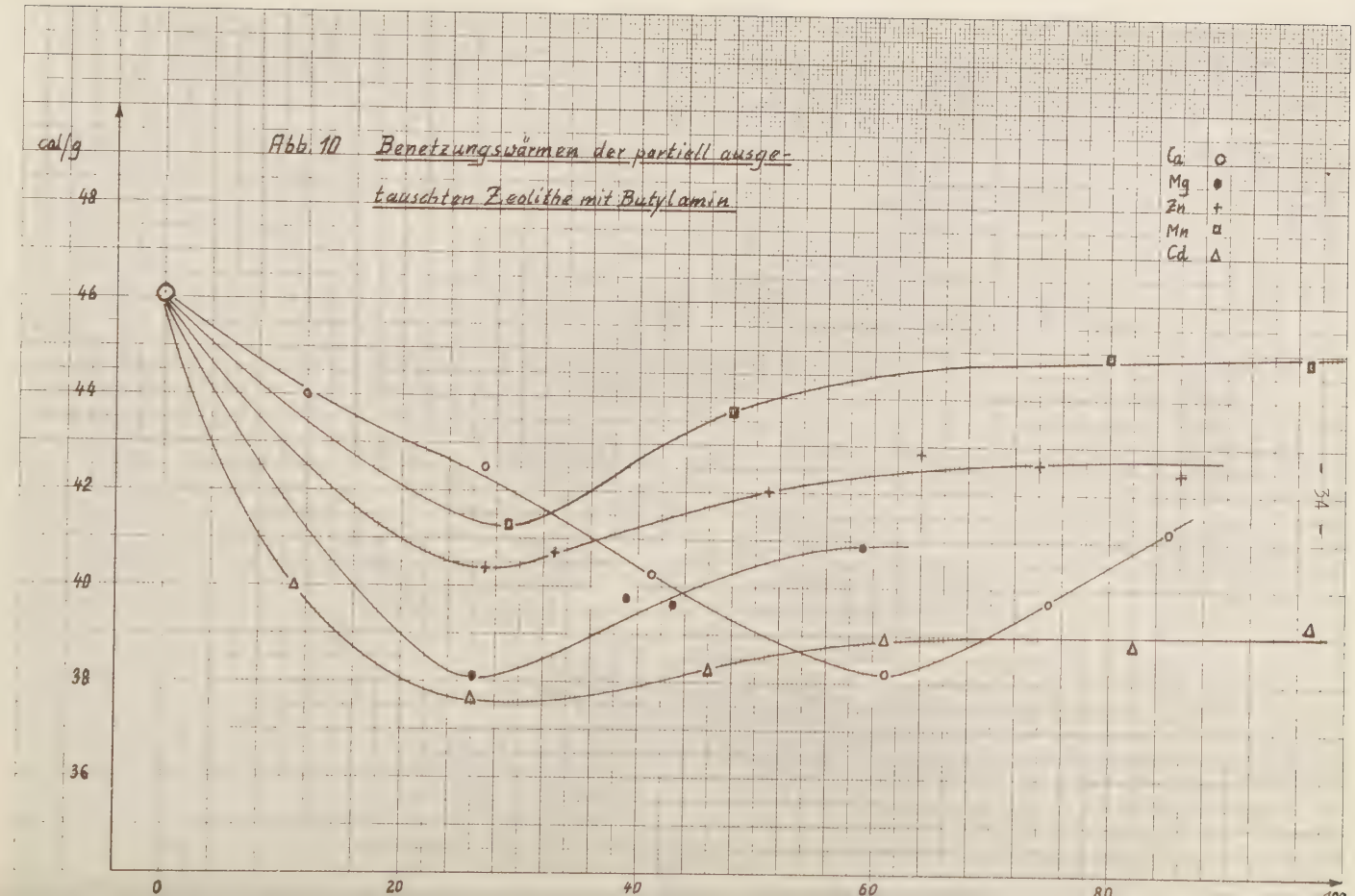


Abb. 10 Benetzungswärmen der partiell ausgetauschten Zeolithe mit Butylamin

Abb. 11 Benetzungswärmen der partiell ausgetauschten Zeolithe mit Butylalkohol

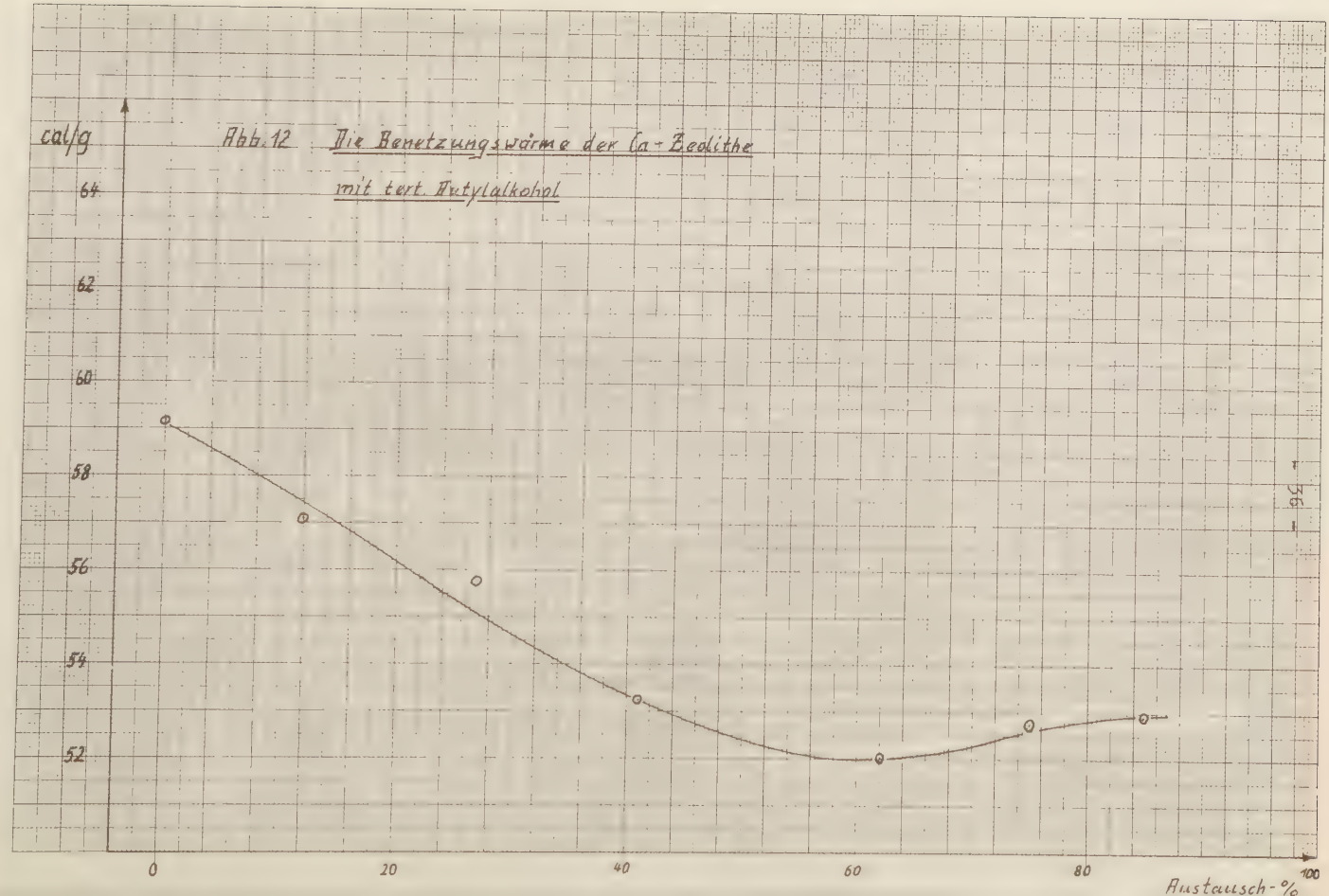


Abb. 12 Die Benetzungswärme der Ca-Zeolithe mit tert. Butylalkohol

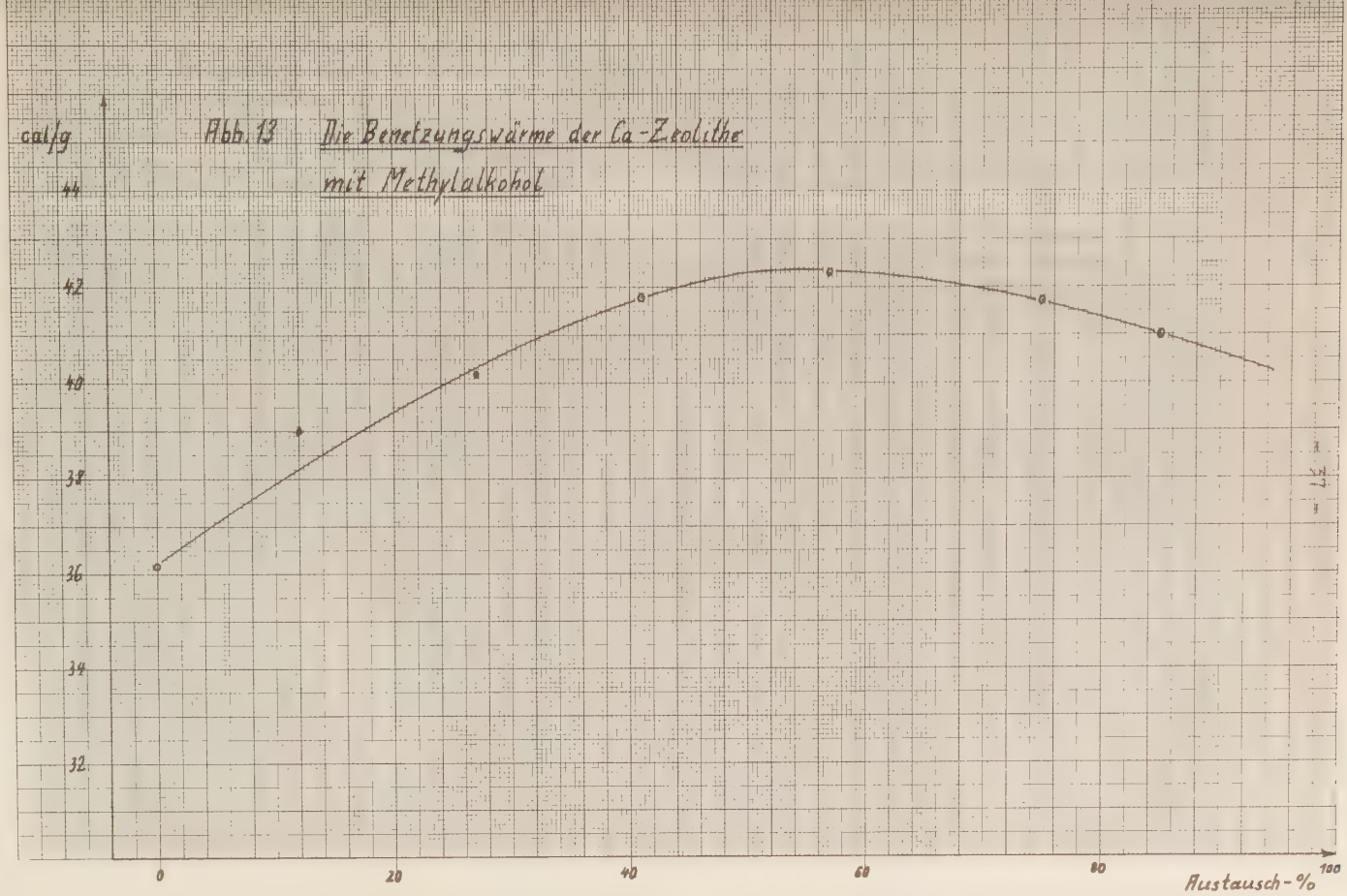


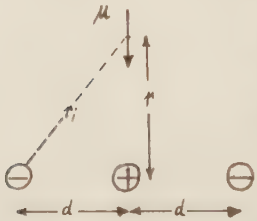
Abb. 13 Die Benetzungswärme der Ca-Zeolithe mit Methylalkohol

V. Diskussion der Ergebnisse

1. Benetzungswärmen und monomolekulare Bedeckung

Geht man von der Voraussetzung aus, daß die Adsorberoberfläche von einer monomolekularen Schicht der Benetzungsflüssigkeit bedeckt wird, und kennt man ihre Molfläche, so läßt sich die auf die Adsorberfläche bezogene Benetzungswärme auch für ein Mol des betreffenden Adsorptivs angeben. Wie aus Abb. 8 zu ersehen ist, entspricht dann einer Benetzungswärme von 0,1 cal pro m^2 Adsorberoberfläche ein Wert von ungefähr 21 kcal bezogen auf ein Mol Adsorptiv. Diese infolge Benetzung auftretenden Wärmen liegen wenig höher als die Verdampfungswärmen.

Da diese durch die Benetzung hervorgerufenen Adsorptionsenergien auf die Wirkung von Dipolkräften zurückgeführt werden, können wir für eine einfache theoretische Abschätzung dieser Energiewerte folgende vereinfachte Modellvorstellung zugrunde legen. Eine Dipolmolekel des Substrats mit dem Moment μ befinde sich in einer bestimmten Entfernung gegenüber einem positiven Ion mit der Ladung e der Adsorberoberfläche. Berücksichtigt man zudem die beiden dem positiven Ion benachbarten negativen Gitterionen, so läßt sich die gesamte elektrische Feldstärke, die in Richtung des Dipols wirkt, durch folgenden Ausdruck wiedergeben



$$\mathfrak{E}(r) = -\nabla\phi . \qquad (6)$$

Das elektrische Potential ϕ setzt sich aus den Einzelpotentialen der Gitterionen zusammen. Es gilt

$$\phi = \Sigma\phi_i \qquad \text{mit} \quad \phi_i = \pm\frac{e}{r_i}.$$

In unserem Falle erhalten wir dann für das Potential die Gleichung

$$\phi = -\frac{e}{\sqrt{r^2+d^2}} + \frac{e}{r} - \frac{e}{\sqrt{r^2+d^2}}$$

und für die Feldstärke in Richtung des Dipols den Ausdruck

$$\mathcal{E}(r) = -\nabla\phi = \left(\frac{e}{r^2} - \frac{2er}{\sqrt{r^2+d^2}^3}\right)\cdot\frac{\vec{r}}{r} .$$

Für die potentielle Energie U des Dipols in dem elektrischen Feld der Stärke E (in Richtung r) gilt die Beziehung

$$U = \mu \cdot E . \qquad (7)$$

Besitzt die Substratmolekel ein Dipolmoment μ =3(D) und wählt man als Mittelpunktabstand (Dipol - positives Ion) r=1,5(Å) und als Ionenabstand d=1,5(Å), so ergibt sich für die Energie

$$U = 3\cdot 10^{-18}\cdot\left(\frac{4,8}{1,5^2} - \frac{2\cdot 4,8\cdot 1,5}{1,5^2+1,5^2{}^3}\right)\cdot\frac{10^{-10}}{10^{-16}} = 1,8\cdot 10^{-12}\,(\text{erg/Molekül})$$

Für ein Mol des Substrats erhalten wir nach Umrechnung folgenden Wert in kcal

$$U = \frac{1,8\cdot 10^{-12}\cdot 6,02\cdot 10^{23}}{4,185\cdot 10^{7}\cdot 10^{3}} \approx 26\ (\text{kcal/Mol}).$$

Dieser unter vereinfachten Annahmen theoretisch berechnete Wert stimmt größenordnungsmäßig mit den gemessenen Benetzungswärmen gut überein. Damit scheint auch die Annahme gerechtfertigt zu sein, daß eine einzige monomolekulare Schicht der benetzenden Flüssigkeit für die Benetzungswärme verantwortlich ist. Hierfür spricht ebenfalls die Proportionalität der Adsorptionsenergie mit dem Dipolmoment μ (Abb. 8). Dies wird auch von Chessick (Lit. 50)bestätigt, der feststellen konnte, daß der Einfluß der polaren Adsorberfläche auf eine zweite Benetzungsschicht in Bezug zur ersten wegen der großen Ent-

fernung zwischen den beiden Schichten sehr gering ist.

Aus Abb. 8 ist weiterhin ersichtlich, daß das ϑ-Aluminiumoxid eine größere Benetzungswärme und Oberflächenpolarität als der synthetische Zeolith besitzt, was auf eine heterogenere Oberfläche beim ϑ-Aluminiumoxid hindeutet. Die von uns als Maß für die Oberflächenpolarität der beiden Katalysatortypen ermittelten elektrostatischen Feldstärken (2,5 - 8 e.s.E.) stimmen in der Größenordnung mit denen de Boers (Lit. 51) überein, die er aus gänzlich andersartigen Versuchen, z.B. für Titanoxid (2,7 e.s.E.), berechnet hat.

2. Ergebnisse der dotierten ϑ-Aluminiumoxide

Für das reine ϑ-Aluminiumoxid haben wir gefunden, daß seine Benetzungswärme mit steigender Ausheiztemperatur zunimmt, bei ca. 800°C ein Maximum erreicht und dann wieder abnimmt (Abb. 7). Pines und Haag (Lit. 52) haben ähnliche Untersuchungen für das γ-Aluminiumoxid angestellt, indem sie das auf ihm adsorbierte Wasser bei verschiedenen Sintertemperaturen bestimmt haben. Dabei gingen sie so vor, daß sie Aluminiumoxidproben in einem Temperaturbereich zwischen 400 und 900°C gesintert und anschließend ihren Gewichtsverlust an Wasser gemessen haben. Dabei stellten sie fest, daß die Oberflächenbedeckung mit Wasser auf dem Aluminiumoxid mit steigender Temperatur abnimmt, bei ungefähr 800°C ein Minimum erreicht und dann wieder zunimmt. Dieses Ergebnis stimmt insofern mit dem unseren überein, als es die allgemein gemachte Erfahrung bestätigt, daß einer Abnahme der Oberflächenbedeckung mit Wasser eine Zunahme der Benetzungswärme entspricht und umgekehrt.

Das Minimum der Oberflächenbedeckung und das folglich damit zusammenhängende Maximum der Benetzungswärme bei einer Temperatur von ungefähr 800°C weist darauf hin, daß hier

eine Strukturänderung, bedingt durch die Tammanntemperatur des ϑ-Al_2O_3, vorliegt. Die bei Temperaturen oberhalb 800°C beobachtete Abnahme der Benetzungswärme (Zunahme der Oberflächenbedeckung) könnte man auf derartige strukturelle Veränderungen zurückführen, die offenbar eine Verkleinerung der spezifischen Oberfläche hervorrufen, während der Wassergehalt möglicherweise konstant bleibt.

Nach Sieb (Lit. 42) wird die katalytische Aktivität des als Katalysator verwendeten ϑ-Al_2O_3 durch die Dotierung beeinflußt. Danach soll die Aktivierungsenergie der Cumolzersetzung von der jeweiligen Elektronenkonzentration der dotierten ϑ-Aluminiumoxide, oder in der Sprache des Bändermodells ausgedrückt, von dem jeweiligen Abstand des Ferminiveaus vom unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes abhängen. n-Dotierungen verkleinern diesen Abstand, p-Dotierungen vergrößern ihn, was eine Abnahme bzw. Zunahme der Aktivierungsenergie zur Folge hat. Die von uns gemessenen Benetzungswärmen und die daraus berechneten Oberflächenpolaritäten nehmen dagegen sowohl für die n- als auch für die p-Dotierung ab (Abb. 9). Bei der n-Dotierung würden sich so unsere Ergebnisse formal mit denen von Sieb decken, nicht aber bei der p-Dotierung. Dies deutet darauf hin, daß die Benetzungswärme zwar von einer solchen Dotierung beeinflußt wird, aber unabhängig von der Art der Dotierung ist. Der Eigenhalbleiter besitzt demnach die maximale Polarität.

Entscheidend für derartige Betrachtungen dürfte die Frage sein, ob überhaupt eine echte Dotierung vorliegt. Foitzick (Lit. 43) glaubt, aus dem regelmäßigen Verlauf seiner gemessenen Leitfähigkeiten für die verschiedenen Dotierungen schließen zu können, daß die Fremdatome gleichmäßig in das Aluminiumoxidgitter eingebaut werden. Die Art der Festkörperreaktion und der große Überschuß des einen Reaktionspartners machen es dagegen wahrscheinlich, daß die Reaktion vielmehr nur an der Oberfläche stattfindet. So konnte

Wall (Lit. 53) bei seinen Chemisorptionsmessungen vermuten, daß nicht das ganze Dotierungsmetall in das Aluminiumoxidgitter eingebaut wird, sondern ein großer Teil davon an der Oberfläche unter Bildung von Phasen verschiedener Zusammensetzung zurückbleibt. Bei einer derartigen Struktur würden dann die gefundenen Halbleitereigenschaften mehr durch die Oberflächenzustande als durch die wirklichen Verhältnisse im Kristallinneren bestimmt. Damit ist es dann auch sehr fraglich, ob das Bändermodell in diesem Fall überhaupt noch Gültigkeit besitzt.

3. Ergebnisse der ionen-ausgetauschten Zeolitne

Der Vergleich der beiden 13X-Chargen (Abb. 8) hat ergeben, daß die Benetzungswärme unserer Charge um etwa 30% größer ist. Auch weist sie eine stärkere Oberflächenpolarität als die von Sieb verwendete auf. Ähnliche Beobachtungen hat Mandre (Lit. 54) hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität gemacht. Bei ihrer Verwendung als Katalysatoren für ein- und dieselbe Reaktion hat er festgestellt, daß unser 13X sowohl in der reinen Na- als auch in der ausgetauschten Form weniger aktiv ist als das Siebsche 13X. Für letzteres ergaben sich um ca. 25% größere Aktivierungsenergien. Eine Erklärung für dieses Verhalten der beiden 13X-Chargen kann man nur in ihrer Herstellung suchen.

Hinsichtlich des Ionenaustausches muß darauf hingewiesen werden, daß nicht bei allen zweiwertigen Ionen ein nahezu völliger Austausch gegen die ursprünglich vorhandenen Na-Ionen möglich war. Die zweiwertigen Ionen Magnesium und Zin die einen kleineren Ionenradius als das Na-Ion besitzen, konnten nur zu 58 bzw. 86% im Zeolithen eingebaut werden. Eberly und auch Barrer (Lit. 55, 56) haben für einen möglichen Austausch derselben zweiwertigen Ionen an einem Zeolithen vom Typ X ähnliche Ergebnisse gefunden. Beim Magnesi

um-Austausch gelang es ihnen ebenfalls, nur etwa 2/3 der Na-Ionen zu ersetzen. Diese bemerkenswerte Tatsache kann man vielleicht durch folgende Vorstellung erklären, daß die negativen Gitterladungen in verschiedenen Entfernungen voneinander angeordnet sind und folglich nur das größere Calcium oder Cadmium in der Lage ist, diese verschieden großen Entfernungen zu überbrücken, um so jeweils zwei negative Gitterladungen abzusättigen.

Der Einfluß der eingetauschten Ionen auf die Benetzungswärme scheint ähnlich wie bei der Aktivierungsenergie von ihrem Ionenradius abhängig zu sein. Beim Calcium , das den größten Ionenradius besitzt, nimmt sie in Bezug auf die eingetauschte Menge am langsamsten, beim Magnesium mit dem kleinsten Ionenradius dagegen am schnellsten ab (Abb. 11). Nach dem Erreichen eines Minimums hat eine weitere Erhöhung der Ionenkonzentration keine weitere Änderung der Benetzungswärme mehr zur Folge. Dies kann darauf beruhen, daß die neu hinzukommenden Ionen jetzt so weit im Inneren des Zeolithen angeordnet sind, wo sie mit den benetzenden Molekeln nicht mehr in Berührung kommen.

Die Benetzungswärme mit tert. Butylalkohol (Abb. 12) zeigt das gleiche Verhalten wie die mit n-prim. Butylalkohol. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da diese beiden Derivate das gleiche Dipolmoment und trotz etwas anderer Molekülstruktur fast dieselbe Molekülgröße besitzen. Das entgegengesetzte Verhalten dagegen zeigt der Verlauf der Benetzungswärme mit Methylalkohol als Benetzungsflüssigkeit (Abb. 13). Seine Moleküle besitzen zwar dasselbe Dipolmoment wie die der Butylalkohole, sind aber weit kleiner und besitzen demzufolge eine größere Eindringtiefe.

Die Abnahme der Benetzungswärme bei den Butylderivaten, die z.B. für einen 60%-igen Ca-Zeolithen im Verhältnis zu dem reinen Na-Zeolithen etwa 15% beträgt, kann man dadurch er-

klären, daß die Ca-Ionen wegen ihrer Größe eine Vernetzung des 13X hervorrufen und somit großen Substratmolekeln eine kleinere Oberfläche zur Verfügung steht. Da die pro Mol entwickelte Wärme konstant bleibt, so steht dann der Benetzung mit Butylalkohol im Falle eines 60%-igen Ca-Zeolithen etwa nur noch 85% der ursprünglichen Adsorberoberfläche zur Verfügung.

Aciditätsbestimmungen, die an einigen ausgetauschten Zeolithen nach drei verschiedenen Methoden, nämlich der Titration mit Butylamin, der Adsorption von NH_3 und der Veresterungsreaktion von Äthylalkohol und Eisessig, ausgeführt wurden, haben keinen direkten Zusammenhang zwischen Acidität und Ionenaustausch erkennen lassen. Damit läßt sich dann auch das unterschiedliche Verhalten der Cd-Zeolithe erklären, deren Benetzungswärme mit Erhöhung der Konzentration der eingetauschten Ionen abnimmt, während ihre Aktivierungsenergie für die Cumolzersetzung zunimmt. Diese Zunahme der Aktivierungsenergie wird auf die stärker polarisierende Wirkung des Nebengruppenelements Cd zurückgeführt, wodurch ein weitgehender Ladungsausgleich zwischen den positiven Ionen und den negativen Gitterladungen eintritt. Die negative Ladung ist dann ähnlich wie bei dem p-dotierten γ-Aluminiumoxid nur schwach vorhanden und bewirkt wie dieses ein Ansteigen der Aktivierungsenergie. Dies deutet darauf hin, daß für die Aktivierungsenergie derartiger Crack-Kontakte nicht nur die sauren Stellen, sondern auch die negativen Gitterladungen von Bedeutung sind. Die Abnahme der Benetzungswärme dagegen wird allein infolge der Blockierung der zu benetzenden Oberfläche durch die Cd-Ionen bewirkt.

VI. Zusammenfassung

Messungen der Benetzungswärme haben die Kenntnis über die Adsorptionsverhältnisse an ionen-ausgetauschten Zeolithen vom Typ 13X und n- und p-dotierten γ-Aluminiumoxiden im Hinblick auf ihre Verwendung als Katalysatoren erweitert. Aus dem Vergleich der theoretisch berechneten und in unseren Versuchen gemessenen Werte für die Adsorptionsenergie haben wir die Auffassung Chessicks und de Boers bestätigen können, daß diese in erster Linie durch eine einzige monomolekulare Schicht der benetzenden Molekeln verursacht wird.

Die Benetzungswärmen der mit verschiedenen zweiwertigen Ionen partiell ausgetauschten Zeolithe zeigen, daß die Wirkung ihrer Ionen auf die Benetzung durch die Butylderivate umgekehrt proportional ihrem Ionenradius ist, d.h. je größer dieser ist, desto geringer ist ihre Benetzungswärme. Ein ähnliches Verhalten wie die Benetzungswärmen zeigen die Aktivierungsenergien für die Cumolzersetzung. Die größere Aktivierungsenergie der Cd-Zeolithe beruht auf der stärker polarisierenden Wirkung der 18er Schale des Cadmiums und besagt, daß auch die negativen Stellen für ihre katalytische Aktivität mit verantwortlich sind.

Beim γ-Aluminiumoxid führt sowohl eine n- als auch eine p-Dotierung zur Abnahme der Oberflächenpolarität. Für den Fall der n-Leitung entspricht das Verhalten der Oberflächenpolarität dem der Aktivierungsenergie für die Cumolzersetzung. Anders dagegen verhält es sich bei der p-Leitung, bei der eine Zunahme der Aktivierungsenergie festgestellt wurde.

Unsere Untersuchungen lassen folgenden Schluß zu. Die Benetzungswärme der dotierten γ-Aluminiumoxide steht in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der Lage des Ferminiveaus, wie dieser von Sieb für die Aktivierungsenergie der

Leitfähigkeit und der Cumolzersetzung angenommen wird, sondern ist durch Strukturänderungen bedingt, welche auf den Adsorberoberflächen infolge der Dotierung hervorgerufen werden. Der Vergleich der Benetzungswärme mit der Aktivierungsenergie im Falle der Zeolithe deutet darauf hin, daß die Crack-Katalysatoren nicht nur aufgrund ihrer Acidität katalytisch wirksam sind, sondern daß neben den sauren Stellen auch die basischen (negativen) Stellen eine Rolle spielen.

VII. Literaturverzeichnis

1) INNES W.B.; Catalysis II, 51 (1955)

2) TAYLOR H.S.; Proc.Roy.Soc. (London) 108A, 105 (1925)

3) BALANDIN A.A.; Z.physik.Chem. Abt.B2, 289 (1929)

4) SCHWAB G.M.; Z.angew.Chem. 67, 433 (1955)

5) COUPER A., ELEY D.D.; Proc.Roy.Soc. A 211, 536 (1952)

6) SCHWAB G.M., BLOCK J.; Z.physik.Chem.N.F. 1, 42 (1951)

7) HOUDRY E., JOSEPH A.; Bull.assoc.franc.technicieus pétrole 117, 177 (1936)

8) SNUGGS I.F.; Gas Oil J. 45, No. 88 (1947)

9) JOHNSON M.F.L., MAYLAND H.C.; Ind.Eng.Chem. 47, 127 (1955)

10) WHEELER A.; Catalysis II, 107 (1955)

11) HOFMANN U., GIESE K.; Kolloid-Z. 87, 21 (1939)

12) OBLAD A.G., MILLIKEN T.H., MILLS G.A.; Adv.in Catalysis III, 202 (1951)

13) TAMELE M.W.; Disc.Faraday Soc. 8, 270 (1950)

14) MILLS G.A., BOEDECKER E.R., OBLAD A.G.; J.Am.Chem.Soc. 72, 1554 (1950)

15) THOMAS C.; Ind.Eng.Chem. 41, 2564 (1949)

16) MILLIKEN T.H., MILLS G.A., OBLAD A.G.; Disc.Faraday Soc. 8, 279 (1950)

17) VAN DER MEULEN J.B.; The Physical Chemistry of the Silicates (Eitel) C II, 85 (1952)

18) WYART J.; The Physical Chemistry of the Silicates (Eitel) C II, 1006 (1952)

19) BANNISTER F.A., HEY M.H.; J. of the Mineralogical Soc. 23, 421 (1933)

20) CHESSICK J.J., ZETTLEMOYER A.C.; Adv.in Catalysis XI 263 (1959)

21) BOYD G.E., HARKINS W.D.; J.Am.Chem.Soc. 64, 1190 (1942)

22) ZETTLEMOYER A.C., YOUNG C.J., CHESSICK J.J., HEALEY F.H.; J.Phys.Chem. 57, 649 (1953)

23) BERGHAUSEN P.E.; "Adhesion and Adhesives" (Clark, Rutzler and Savage eds.) p.225, Wiley (1954)

24) WHALEN J.W.; J.Phys.Chem. 65, 1676 (1961)

25) HUTCHINSON E., MANCHESTER K.E.; Rev.Sci.Instr. 26, 364 (1955)

26) HUTCHINSON E.; Trans.Faraday Soc. 43, 443 (1947)

27) BARTELL F.E., SUGGITT R.M.; I.Phys.Chem. 58, 36 (1954)

28) HILL T.L.; Adv.in Catalysis 4, 211 (1952)

29) KWAN T.; Adv.in Catalysis 6, 67 (1954)

30) DE BOER J.H.; Adv.in Catalysis 8, 21 (1956)

31) LEFTIN H.P., HOBSON M.C.; Adv.in Catalysis 14, 126 (1963)

32) HARKINS W.D.; "The Physical Chemistry of Surface Films", p.p. 94ff, Reinhold, New York (1952)

33) SHAFRIN E.G., ZISMAN W.A.; J.Phys.Chem. 61, 1046 (1957)

34) LEVINE O., ZISMAN W.A.; J.Phys.Chem. 61, 1068 (1957)

35) PIERCE C., SMITH R.N.; J.Phys.Chem. 54, 784 (1950)

36) GRAHAM D.; J.Phys.Chem. 60, 1022 (1956)

37) HARKINS W.D., JURA G.; "The Physical Chemistry of Surface Films", p. 256, Reinhold, New York (1952)

38) YOUNG G.J. et al.; J.Phys.Chem. 58, 313 (1954)

39) DE BOER J.H.; Adv.in Catalysis 8, 35 (1956)

40) SMITH J.W.; "Electric Dipole Moments" p. 194, Butterworths, London (1955)

41) DE BOER J.H.; Adv.in Colloid Sci. 3, 33 (1950)

42) SIEB R.; Dissertation Univ. München (1961)

43) FOITZICK J.; Dissertation Univ. München (1961)

44) HEDVALL J.A.; Ber. 45, 2095 (1912)

45) SCHWAB G.M., DADLHUBER B.Ch., WALL E.; Z.Phys.Chem. N.F.37, 99 (1963)

46) SCHWARZENBACH G.; "Die komplexometrische Titration" Enke-Verlag, Stuttgart (1955)

47) GRIESSBACH R.; "Austauschadsorption in Theorie und Praxis", Akademie-Verlag, Berlin (1957)

48) STOWE V.M.; J.Phys.Chem. 56, 484 (1952)

49) ZIMENS K.E.; Handb. der Katalyse IV, 191 (1943)

50) CHESSICK J.J. et al.; Can.J.Chem. 33, 251 (1955)

51) DE BOER J.H.; Adv.in Catalysis 8, 103 (1956)

52) PINES H., HAAG W.O.; J.Am.Chem.Soc. 82, 2471 (1960)

53) WALL E.; Dissertation Univ. München (1962)

54) MANDRE G.; Bericht zur Diplomarbeit, Univ. München (1964)

55) EBERLY P.E.; J.Phys.Chem. 66, 812 (1962)

56) BARRER R.M., STUART W.I.; Proc.Roy.Soc. A249, 464 (1959)

Lebenslauf

Am 30. September 1935 wurde ich als Sohn des Hauptlehrers Josef Lassak und seiner Ehefrau Margarete, geborene Kubosch, in Brückenort, Kreis Rosenberg, geboren. Von 1941 bis Januar 1945 besuchte ich die Volksschule in Alteneichen, Kreis Rosenberg.

Im Oktober 1947 kam ich in das Internat des Gymnasiums in Gars am Inn und wechselte im Jahre 1950 an das Wittelsbacher Gymnasium in München über, wo ich 1956 mein Abitur bestand. Im November 1956 begann ich an der Universität München das Studium der Physik, das ich im Januar 1963 mit dem Diplom-Examen abschloß.

Unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab führte ich im Physikalischen-Chemischen Institut der Universität München von Februar 1961 bis Juni 1962 meine Diplomarbeit aus, und bin seit Januar 1963 mit der Anfertigung meiner Dissertationsarbeit beschäftigt.